

T H E S E

PRESENTEE

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Jean-Michel COLIN

ETUDE DE LA POLYMERISATION DE QUELQUES ANTIMONIATES
PAR VOIE SECHE ET PAR VOIE HUMIDE

Soutenue le 12 mars 1971, devant la Commission d'Examen

MM. CHRETIEN

Président

SOUCHAY
LEFEBVRE

Examineurs

T H E S E

PRESENTEE

**A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE PARIS**

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Jean-Michel COLIN

**ETUDE DE LA POLYMERISATION DE QUELQUES ANTIMONIATES
PAR VOIE SECHE ET PAR VOIE HUMIDE**

Soutenue le 12 mars 1971, devant la Commission d'Examen

MM. CHRETIEN

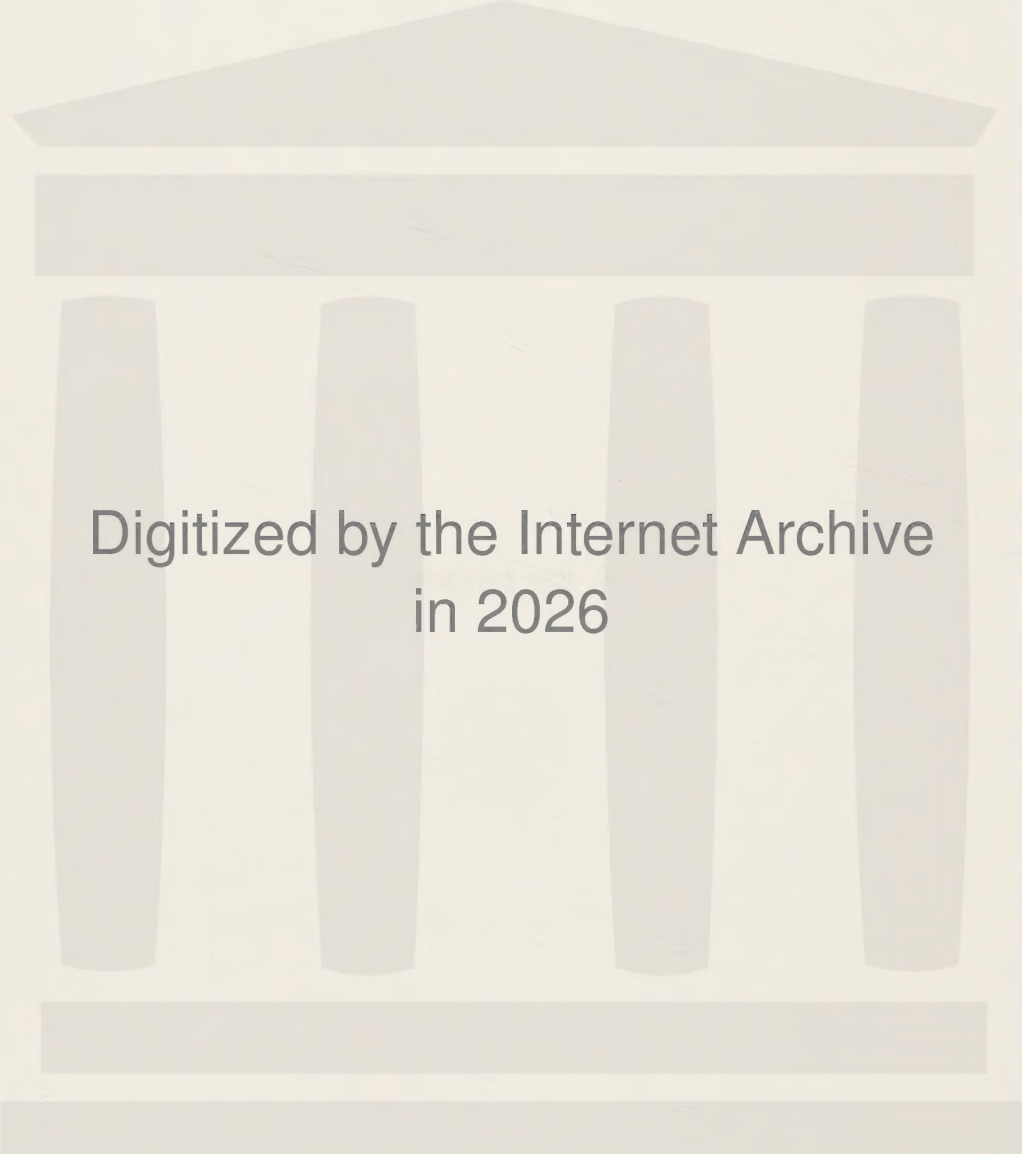
Président

**SOUCHAY
LEFEBVRE**

Examineurs



A MES PARENTS



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41556024_0030

Ce travail a été effectué sous la direction de M. le Professeur LEFEBVRE au laboratoire de chimie III de la faculté des Sciences de Paris. Qu'il trouve ici l'expression de mon admiration et de ma profonde gratitude pour son accueil bienveillant, ses conseils judicieux et sa constante disponibilité.

M. le Professeur CHRETIEN m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse ; je lui en suis extrêmement reconnaissant.

Mes remerciements vont aussi à M. le Professeur SOUCHAY qui s'est intéressé à mon travail et a accepté de faire partie du jury.

Je tiens également à remercier le Commissariat à l'Energie Atomique, notamment M. J. LEFEVRE, pour l'aide qu'il m'a apportée. M. G. LANGLET a consacré de son temps à la partie cristallographique de ce mémoire et m'a fait profiter de sa grande expérience.

J'associe à ces remerciements l'ensemble des chercheurs et techniciens du laboratoire pour leur sympathie et leur bonne humeur de tous les instants.

TABLE DES MATIERES

	Page
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I - METHODES D'ETUDE.	3
A - Principe	3
B - Techniques expérimentales	4
C - Produits utilisés	9
CHAPITRE II - MISE EN EVIDENCE D'UN ANTIMONIATE DE POTASSIUM CRISTALLISANT A TEMPERATURE ORDINAIRE.	10
A - Etude cristallographique. Spectres infrarouges et Raman.	11
B - Influence du degré d'hydratation de l'espèce amorphe sur sa transformation en espèce cristallisée.	11
C - Nature des solutions concentrées d'antimoniate de potassium.	13
CHAPITRE III - ETUDE DE LA POLYMERISATION PAR VOIE THERMIQUE DE L'ANTIMONIATE DE POTASSIUM HYDRATE $\text{KSbO}_3 \cdot 2,2\text{H}_2\text{O}$ ET DES HEXAHYDROXOANTIMONIATES DE SODIUM ET D'ARGENT.	15
A - Polymérisation sous pression atmosphérique	15
1) Antimoniate de potassium.	15
2) Antimoniate de sodium.	19
3) Antimoniate d'argent.	22
4) Comportements comparés des antimoniates de potassium, de sodium et d'argent.	24

	Page
B - Polymérisation sous pression de vapeur d'eau.	25
1) Antimoniate de potassium	25
2) Antimoniate de sodium	26
3) Antimoniate d'argent.	27
CHAPITRE IV - POLYMERISATION PAR ACIDIFICATION DES ANTIMONIATES DE POTASSIUM, DE SODIUM ET D'ARGENT.	29
A - Antimoniate de potassium	29
1) Etude des mélanges âgés de 15 jours	29
2) Etude du vieillissement des mélanges	31
3) Composition et produit de solubilité de l'antimoniate pyrochlore.	33
B - Antimoniate de sodium	34
1) Cas de l'hexahydroxoantimoniate	34
2) Cas de l'antimoniate de sodium amorphe	37
3) Cas de l'antimoniate de sodium pyrochlore	39
4) Cas des antimoniates préparés par chauffage de NaSb(OH)_6 entre 200 et 450°C.	39
D - Antimoniate d'argent	39
E - Antimoniate de tétraméthylammonium	40
1) Etude des mélanges âgés de 2 mois	41
2) Etude du vieillissement des mélanges	41
3) Conclusions.	42
F - Réversibilité des phénomènes : action d'hydroxydes métalliques sur l'acide antimonique.	43
G - Polymérisation par acidification de l'hexahydroxo- antimoniate de lithium. Action de l'hydroxyde de lithium sur l'acide antimonique.	44
H - Caractères généraux des transformations en milieu acide.	45

	Page
CHAPITRE V - PREPARATION D'UN ACIDE ANTIMONIQUE AMORPHE.	
ETUDE DE SA STABILITE.	47
A - Préparation de l'acide antimonique amorphe.	48
B - Evolution spontanée de l'acide amorphe.	49
C - Evolution en milieu aqueux.	50
D - Comportement en milieu alcoolique.	51
CHAPITRE VI - INFLUENCE DE TRAITEMENTS THERMIQUES PREALABLES SUR LES ACIDES ANTIMONIQUES AMORPHE ET CRISTALLISE.	52
A - Compositions comparées des acides antimoniques α et β portés à différentes températures sous pression atmosphérique.	52
1) Cas de l'acide antimonique amorphe.	52
2) Comparaison avec l'acide antimonique cristallisé.	53
3) Remarques concernant l'acide cristallisé.	54
B - Comportements comparés des acides antimoniques α et β , préalablement chauffés sous pression atmosphérique, vis-à-vis des agents de dégradation acides ou alcalins.	55
1) Résultats expérimentaux.	56
2) Principaux facteurs susceptibles de modifier les réactivités des espèces chauffées.	56
3) Application au dosage de l'antimoine dans l'acide antimonique cristallisé.	57
C - Influence de traitements thermiques préalables, effectués sous pression atmosphérique, sur les propriétés d'échange des acides antimoniques α et β .	57
1) Cas de l'acide antimonique amorphe.	57
2) Cas de l'acide antimonique cristallisé.	57
3) Principaux facteurs susceptibles de modifier les capacités des espèces chauffées.	58

D - Compositions et propriétés des espèces préparées	
sous pression de vapeur d'eau.	59
1) Domaine d'existence et propriétés.	59
2) Etude cristallographique.	60
3) Remarque concernant l'acide antimonique amorphe.	61
RESUME ET CONCLUSIONS.	62

INTRODUCTION

Depuis les travaux théoriques de PAULING (1) qui furent confirmés par des études cristallographiques, il est admis que l'antimoine pentavalent, dans ses composés oxygénés, est hexacoordiné à l'oxygène. Ainsi les antimoniates de sodium, d'argent ou de lithium, préparés à température ordinaire en précipitant une solution d'antimoniate de potassium par le sel correspondant, cristallisent avec 3 molécules d'eau et sont constitués d'ions $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ non polymérisés. Par chauffage ils se déshydratent, et le maintien de l'hexacoordination de Sb^{V} implique l'existence de polymères du type $\text{MSbO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq x < 3$). Un certain nombre de ces polymères ont déjà été décrits : ainsi l'on connaît les antimoniates de potassium à structures ilménite et cubique (2), les antimoniates de sodium pyrochlore et ilménite (3), l'antimoniate d'argent pyrochlore (3).

Les sels hydratés sont généralement peu solubles dans l'eau à température ordinaire, seul l'antimoniate de potassium peut être dissous en quantité appréciable. En milieu acide il se polymérise (4) (5)(6) et les macromolécules qui se forment se séparent peu à peu de la solution ; on obtient ainsi un composé cristallisant dans un système cubique à faces centrées, de type pyrochlore (7). Il en va de même lorsqu'on le fait passer sur une résine échangeuse de cations sous forme H^+ : les ions K^+ sont remplacés par les ions H^+ et une polymérisation se produit, conduisant en quelques heures à l'acide antimonique (8) de structure pyrochlore. Un comportement semblable a été constaté dans le cas de l'antimoniate de tétraméthylammonium (9). Il semble donc que, quelle que soit la nature de l'antimoniate, il conduise toujours, en milieu acide, à un polymère cristallisant dans le système pyrochlore.

On peut par conséquent distinguer :

- une polymérisation par voie thermique, liée à la deshydratation des composés

- une polymérisation par acidification, en milieu aqueux.

Nous montrerons que la polymérisation par voie thermique peut être effectuée aussi bien à sec qu'en milieu aqueux, cette deuxième modalité permettant d'obtenir, soit des nouveaux produits, soit des produits mieux définis.

Le but de ce travail a été de définir plus précisément ces polymérisations dans les cas des antimoniates de potassium, de sodium et d'argent. Nous avons également suivi la polymérisation par acidification de l'antimoniate de tétraméthylammonium. L'acide antimonique qui, à température ordinaire, est déjà un haut polymère à structure pyrochlore, a été étudié essentiellement par voie thermique.

CHAPITRE I

METHODES D'ETUDE

A - Principe.

1) Transformations par voie thermique.

Les produits que nous avons étudiés voient généralement leurs compositions modifiées par perte d'eau. Dans le seul cas de l'acide antimonique, une perte d'oxygène peut se superposer à la deshydratation, ou la suivre. En changeant de composition, les composés se transforment en de nouvelles espèces dotées de structures et de propriétés chimiques différentes. Toute cette étude a consisté à déterminer avec précision, pour chaque température de chauffage, le degré d'hydratation, la structure et les propriétés chimiques (réactivité, capacité d'échange d'ions) des différentes espèces.

2) Transformations en milieu aqueux à température ordinaire.

L'addition d'acide aux antimoniates de potassium, de sodium et d'argent ($0 \leq x = \frac{H^+}{Sb^v} \leq 1$) les transforme, totalement ou en partie, en composés cristallisés à structure pyrochlore dont la proportion est fonction de la quantité d'acide ajouté. Cette étude a eu pour but essentiel de déterminer les compositions et proportions des espèces pyrochlores formées, sans entrer dans le détail des phénomènes généralement lents qui se produisent en solution au cours de la transformation.

B - Techniques expérimentales.

1) Compositions des espèces chauffées.

Elles ont été suivies à la thermobalance. Nous y avons joint l'analyse thermique différentielle qui permet, dans certains cas, de déceler les transformations cristallines. Dans le cas de l'acide antimonique, une réhydratation partielle et extrêmement lente peut se produire ; en conséquence l'analyse thermogravimétrique a été effectuée point par point, de manière à laisser les échantillons se réhydrater à température ordinaire.

Nous avons utilisé une balance électronique à enregistrement continu, système Ugine-Eyraud, modèle B 60. Il s'agit d'une balance à fléau de précision réglé à l'équilibre indifférent.

Nous avons généralement opéré sur des échantillons de 50-100 mg qui ont été chauffés jusqu'à 1000°C ; dans tous les cas plusieurs allures de chauffe ont été expérimentées.

2) Structures cristallines des espèces chauffées.

Elles sont généralement simples, les seuls systèmes que nous ayons rencontrés sont les systèmes cubique, tétragonal, rhomboédrique et hexagonal. Nous les avons surtout abordés d'un point de vue analytique par trois méthodes :

a - Diffraction des rayons X. Cette méthode permet de caractériser chaque type cristallin (nature, paramètres). Nous avons utilisé un Cristallobloc Siemens à cathode de cuivre, en balayant 1 degré toutes les 4 minutes.

b - Spectrographie infrarouge. A chaque structure que nous avons rencontrée correspond un spectre caractéristique, seuls les composés amorphes ne donnent aucune bande d'absorption. Il nous a été facile de "ficher" ainsi tous les antimoniates. Comme la méthode est extrêmement

rapide et commode d'emploi, elle nous a évité d'avoir sans cesse recours à la diffractométrie des rayons X. Nous avons utilisé le spectrophotomètre Perkin-Elmer modèle 457. Il s'agit d'un appareil double faisceau à réseaux, permettant de décrire le domaine compris entre 4000 et 250 cm^{-1} , avec une résolution qui peut atteindre 1 cm^{-1} à 1000 cm^{-1} . Les échantillons, mélangés à du bromure de potassium, sont étudiés sous forme de micropastilles.

c - Spectrométrie Raman. Comme en spectrophotométrie infrarouge, à chaque structure correspond un spectre caractéristique qui permet d'identifier sans ambiguïté le composé étudié. Nous nous sommes servi d'un spectromètre automatique Coderg, équipé d'une source laser He-Ne de 22 mW.

d - Remarque concernant les mélanges de structures. Il nous est arrivé de rencontrer des composés constitués d'un mélange de deux espèces structurées différemment. Les méthodes d'étude que nous venons de décrire permettent d'identifier les deux espèces mais non pas de déterminer précisément leurs proportions respectives. Nous avons rencontré de plus des composés constitués d'une phase amorphe et d'une phase cristallisée : ces méthodes se révèlent alors inopérantes car on peut penser à priori que l'on est en présence d'une seule phase plus ou moins bien cristallisée. Nous verrons par la suite qu'il existe une méthode très simple permettant de distinguer sans ambiguïté toutes les phases d'un mélange, et d'en déterminer précisément les proportions.

3) Propriétés chimiques des espèces chauffées.

Elles ont été définies en déterminant la plus ou moins grande facilité avec laquelle les composés réagissent vis-à-vis des agents de dégradation acides ou alcalins, et leurs capacités d'échange d'ions.

a - Réactivités vis-à-vis des agents de dégradation acides ou alcalins.

Trois méthodes permettent de les déterminer :

- Attaque par l'acide chlorhydrique, $(SbM)_n \xrightarrow{HCl} SbCl_6^{-*}$. 0,5 meq du composé étudié et 100 ml d'acide chlorhydrique 6N sont mis en contact pendant 2 heures. Après centrifugation de la suspension aqueuse, on détermine la quantité de Sb^V passé en solution.

- Cinétiques iodométriques. Sb^V polymérisé est lentement réductible par les iodures en milieu acide (10)



La réaction de réduction obéit à une loi de vitesse du premier ordre par rapport à Sb^V . Le composé étudié est mis en présence d'acide fort et d'iodure en quantités convenables et on ajoute une solution titrée de thiosulfate pour réduire l'iode au fur et à mesure de sa formation. La présence dans le milieu réactionnel des espèces électroactives I^- et I_3^- permet d'enregistrer les courbes d'avancement de la réaction en fonction du temps. Au contact du système I^-/I_3^- , une électrode de platine prend un potentiel $E = E_0 + A \log \frac{|I_3^-|}{|I^-|}$. En utilisant un Combinitreur 3 D Metrohm on peut, par addition de thiosulfate, maintenir le potentiel à une valeur telle que $|I_3^-|$ soit très faible devant $|I^-|$, et enregistrer la quantité de réactif consommé en fonction du temps. Les expériences ont été effectuées à 25°C, en milieu HCl 3N, sous atmosphère d'azote, en utilisant des concentrations d'iodure telles que les réactions aient lieu en un temps acceptable. Si l'on appelle V_∞ le volume utilisé en un temps t, la loi de vitesse $\log \frac{V_\infty}{V_\infty - V} = f(t)$ est une droite dont la pente est caractéristique de la réactivité de l'espèce étudiée.

* Le produit d'attaque, dans les conditions utilisées, est en réalité un mélange d'espèces chlorées : $SbCl_6^-$, $SbCl_5(OH)^-$ etc ...

diée. Dans le cas des mélanges d'espèces, celles-ci sont réduites successivement avec des vitesses différentes. S'il existe un écart suffisant entre les diverses constantes de vitesse k_1 , k_2 ..., la fonction représentative de la réaction est constituée d'autant de segments de droites qu'il y a d'espèces (fig. 1). L'ordonnée à l'origine de chacune de ces droites permet d'en déterminer les proportions respectives. Cette méthode est naturellement applicable dans le cas des espèces en solution.

- Cinétiques d'hydrolyse. Elles ont essentiellement servi à étudier l'acide antimonique qui est susceptible de s'hydrolyser dans une large zone de pH ; si on se place vers pH9, le résultat de l'hydrolyse est une dépolymérisation totale du composé. Celui-ci est mis en suspension aqueuse et le pH maintenu à une valeur convenable par addition continue de base. Nous avons toujours opéré avec de l'hydroxyde de tétraméthylammonium (HOTAM) de manière à éviter la superposition d'une réaction d'échange à la réaction d'hydrolyse. Le Combi-titreur 3D Metrohm permet de maintenir le pH à la valeur désirée tout en enregistrant la quantité de réactif ajouté en fonction du temps. Nous avons opéré à pH 9,45, sur des mélanges contenant 2,5 atg de Sb^{V} par litre. Les réactions étant très lentes, la température de travail a été fixée à 40°C.

b - Propriétés échange d'ions des espèces chauffées. Quelques-uns des polymères que nous avons rencontrés sont des échangeurs d'ions, qu'ils soient cristallisés ou non. Cette propriété, qui peut servir à les caractériser, n'a été abordée que d'un point de vue qualitatif. Les échanges sont en effet généralement complexes et font intervenir de nombreux phénomènes (cinétiques, modifications des mailles cristallines, etc ...). Nous nous sommes donc contenté de comparer entre elles les capacités des différents produits, vis-à-vis notamment du cation Ag^+ , en opérant dans des conditions standard. Les capacités, exprimées en proportions de cation échangé par Sb^{V} , sont donc des capa-

cités "apparentes". En général nous avons opéré en opposant à l'échangeur un excès de cation (4 atg par atg de Sb^{V}) pendant un temps donné (2 heures), et en dosant après centrifugation les éléments en solution (dosage alcalimétrique pour H^+ , spectrophotométrie de flamme pour Na^+ et K^+ , dosage par les chlorures pour Ag^+).

4) Transformations des antimoniates en milieu aqueux.

Nous avons opéré sur des mélanges contenant tous la même quantité d'antimoniate (x atg/l) et des proportions variables d'acide fort ($0 \leq x = \frac{\text{H}^+}{\text{Sb}^{\text{V}}} \leq 1$). Ces mélanges, après agitation mécanique, sont étudiés par les méthodes suivantes :

- a) mesures de pH au pHmètre Compensator E388 Metrohm.
- b) mesures des réactivités chimiques au Combi-titreur 3D Metrohm
- c) Spectrophotométrie infrarouge des espèces centrifugées.

5) Préparations sous pression de vapeur d'eau.

C'est en chauffant en ampoule de verre scellée des mélanges d'acide antimonique et d'eau que SIMON et THALER (11) puis MITSUO ABE (12) ont préparé respectivement les composés $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \frac{5}{3} \text{H}_2\text{O}$ et $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. Indépendamment des risques que représente cette technique et de la quasi impossibilité d'agiter constamment le mélange, on peut craindre l'attaque du verre par les composés. Nous avons préféré utiliser l'appareillage mis au point par R. BOUAZIZ (13), qui comprend une bombe en alliage Imphy, dont l'étanchéité est assurée par un joint de cuivre, et qui peut être agitée dans un thermostat à air chaud (limite de température : 400°C). Nous avons opéré sur des mélanges contenant 1 gramme du composé à étudier et 10 ml d'eau, le chauffage étant maintenu 15 à 16 heures. Après refroidissement, le solide est récupéré par filtration, soigneusement lavé, puis séché à température ambiante.

C - Produits utilisés.

L'antimoniate de potassium servant à préparer l'espèce cristallisée $\text{KSbO}_3 \cdot 2,2 \text{H}_2\text{O}$, ainsi que toutes les solutions mères, est le produit Merck.

Les hexahydroxoantimoniates de sodium et d'argent sont préparés en précipitant une solution d'antimoniate de potassium par les sels correspondants.

L'antimoniate de tétraméthylammonium (SbTAM) est obtenu par addition de chlorure de tétraméthylammonium (ClTAM. Merck) à de l'hexahydroxoantimoniate d'argent en suspension aqueuse ; le chlorure d'argent précipite et peut être facilement éliminé.

L'hydroxyde de tétraméthylammonium (HOTAM) est lui aussi un produit Merck.

Tous les autres réactifs sont des produits Prolabo RP.

CHAPITRE II

MISE EN EVIDENCE D'UN ANTIMONIATE DE POTASSIUM CRISTALLISANT A TEMPERATURE ORDINAIRE.

Les méthodes d'obtention de l'antimoniate de potassium décrites dans la littérature conduisent à des produits d'aspects et d'hydratations divers. En reprenant des préparations mises au point par FREMY et d'autres auteurs, KNORRE et OLSCHESKY (14) ont montré qu'il n'existe en fait que deux sortes d'antimoniates de potassium pouvant être isolés des solutions aqueuses à température ordinaire. L'un, d'aspect "gommeux", est obtenu par évaporation à sec des solutions ou en les précipitant par le méthanol ; sa composition est voisine de $\text{KSbO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ lorsqu'il est séché à température ordinaire, et de $\text{KSbO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ à 100°C . L'autre, d'aspect "granuleux", est obtenu à partir de solutions concentrées qu'on laisse évoluer spontanément à température ordinaire ; au bout d'un temps assez long se sépare un produit de composition $\text{KSbO}_3 \cdot 2,2\text{H}_2\text{O}$ (ou $\text{KSbO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à 100°C). Ces deux antimoniates se distinguent aisément par analyse thermogravimétrique, car par chauffage le produit gommeux se déshydrate bien plus facilement que le granuleux.

Récemment, Von H. SIEBERT (15) a montré que le composé gommeux, préparé par précipitation alcoolique suivant la méthode de JANDER et BRULL (4) est amorphe ; nous avons constaté que l'antimoniate du commerce (PROLABO, MERCK, FLUKA) l'est également. Le produit granuleux n'ayant été l'objet d'aucune étude physico-chimique de ce genre, nous l'avons examiné aux rayons X et par spectrométries infrarouge et Raman.

A - Etude cristallographique. Spectres infrarouge et Raman.

Le composé que nous avons utilisé a été obtenu à partir de solutions aqueuses d'antimoniates de potassium suffisamment concentrées ($\text{Sb}^{\text{V}} \geq 0,1 \text{ M}$) préparées par dissolution à froid de l'espèce amorphe. Ces solutions laissent déposer lentement un solide adhérent aux parois du récipient et le phénomène peut être accéléré par agitation ou par addition d'ions K^+ .

1) L'examen aux rayons X (fig 2) de l'antimoniate granuleux montre qu'il est cristallisé. Néanmoins certaines raies sont relativement larges et les intensités aux grands angles deviennent extrêmement faibles, ce qui ne nous a pas permis une indexation satisfaisante. Quelles que soient les modifications apportées à la préparation (concentrations et températures variables des solutions mères, addition d'ions K^+ , agitation, etc ...), il n'a jamais été possible d'améliorer le spectre. Le tableau ci-dessous donne la liste des distances interréticulaires et des intensités relatives des raies :

d_A^0	6,95	5,08	4,95	3,85	3,34	2,84	2,41	2,38	2,2	2,125	1,92
I/I_0	15	95	100	15	30	15	10	50	10		10
						large			large		

2) Les spectres infrarouges (fig. 3) et Raman (fig. 4) sont très riches en bandes bien définies, contrairement à ceux de l'espèce amorphe. Les bandes intenses à $1150-1105-1040 \text{ cm}^{-1}$ (infrarouge) et 640 cm^{-1} (Raman) correspondent à la présence de liaisons Sb-OH .

B - Influence du degré d'hydratation de l'espèce amorphe sur sa transformation en espèce cristallisée.

Alors que l'antimoniate de potassium cristallisé possède une solubilité bien définie mais relativement faible (0,1 mole par litre d'eau à température ordinaire), il est possible d'obtenir des

solutions très concentrées ($C_{Sb} > 1 \text{ M}$) en partant d'un antimoniate amorphe. Cependant ces solutions ne sont pas stables et précipitent à la longue l'antimoniate cristallisé.

On observe de plus un comportement différent suivant le degré d'hydratation initial de l'antimoniate amorphe. Si le produit a été séché à température ordinaire ($KSbO_3 \cdot 3H_2O$), la dissolution est assez rapide et la cristallisation relativement lente. Si le produit est partiellement deshydraté par chauffage (une déshydratation se produit aussi spontanément à température ordinaire après un long temps de conservation), la dissolution est plus lente que précédemment mais la cristallisation commence beaucoup plus tôt.

L'antimoniate fourni par le commerce, en particulier par MERCK, semble appartenir à la deuxième catégorie car il n'est pas cristallisé et sa teneur en eau est voisine de $2H_2O$. En mettant cet antimoniate en contact avec l'eau et en suivant son comportement en fonction du temps, nous avons observé, dès les premières heures d'agitation, l'apparition d'une certaine quantité de produit cristallisé mis en évidence par l'étude infrarouge du solide. Bien que cette cristallisation ait lieu bien plus rapidement qu'en phase homogène, elle n'est toutefois pas immédiate et on observe simultanément une dissolution importante de l'espèce amorphe : la concentration de Sb^V commence par croître, passe par un maximum ($C_{Sb} = 0,8 \text{ M}$) au bout de 16 heures de contact, puis décroît jusqu'à atteindre au bout de 3 jours un palier ($C_{Sb} = 0,1 \text{ M}$) correspondant à la solubilité de l'espèce cristallisée (fig. 5). Il paraît donc plus intéressant de partir d'une suspension du produit amorphe plutôt que d'une solution homogène, si l'on désire préparer des quantités importantes d'espèce cristallisée en un temps raisonnable, d'autant plus que l'antimoniate amorphe du commerce contient toujours des traces d'espèce cristallisée qui amorcent la cris-

tallisation de l'ensemble. Ceci est particulièrement visible dans le produit MERCK : il se présente en effet sous forme de gros grains très durs, amorphes, auxquels se trouvent mélangés quelques particules plus opaques, friables, dont l'analyse thermique et l'étude infrarouge révèlent qu'il s'agit bien de $\text{KSbO}_3 \cdot 2,2\text{H}_2\text{O}$ cristallisé. La présence de l'espèce cristallisée ne peut être décelée dans les produits finement broyés, elle s'y trouve en effet en trop faible proportion pour pouvoir être distinguée aux rayons X ou par spectrométries infrarouge et Raman.

C - Nature des solutions concentrées d'antimoniate de potassium.

Les solutions les plus concentrées sont extrêmement visqueuses et se troublent par agitation ; quand leur concentration est inférieure à 5 M, elles donnent naissance à 2 phases limpides dont les proportions dépendent de la concentration globale de la solution. La phase supérieure, plus fluide, peut être diversement concentrée ; quand on l'isole elle donne naissance également à 2 phases distinctes. La phase inférieure, extrêmement visqueuse, contient toujours de l'antimoniate de potassium à une concentration environ 5 fois molaire. Par évaporation à température ordinaire elles conduisent au composé gommeux. Si on les conserve suffisamment longtemps, on note l'apparition de l'antimoniate $\text{KSbO}_3 \cdot 2,2\text{H}_2\text{O}$, sous forme d'un dépôt extrêmement dur, adhérent au récipient ; le phénomène peut être accéléré par addition d'ions K^+ ou par agitation (on obtient alors directement une poudre blanche très fine).

Le phénomène de séparation en deux phases distinctes, que nous venons de décrire, constitue un exemple de coacervation, pouvant être rencontré en chimie macromoléculaire. L'état coacervé est un état fortement solvaté des macromolécules, qui peut être considéré comme un état intermédiaire entre l'état dissous et l'état insoluble ;

lorsqu'il s'agit d'un composé polymoléculaire, la phase coacervée contient les macromolécules de plus hauts degrés de polymérisation, tandis que les autres passent dans le liquide surnageant (16). Le phénomène de coacervation peut d'ailleurs être utilisé pour fractionner les échantillons macromoléculaires, en particulier par siphonnage (17).

Depuis les études cryométriques de JANDER et BRULL (4), on considère généralement que les solutions d'antimoniate de potassium sont essentiellement constituées du monomère $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$; il convient donc de réviser cette notion. Les travaux de J. LEMERLE (18), menés dans ce laboratoire par diffusion lumineuse et surtout par ultracentrifugation analytique, prouvent effectivement que ces solutions, même diluées (0,1 M), sont constituées de petits polymères et d'une faible quantité de très hauts polymères dont la proportion croît avec la concentration de la solution. Les concentrations utilisées pour ces techniques sont trop faibles pour que l'on puisse observer le phénomène de coacervation ; elles sont néanmoins suffisantes pour accréditer le phénomène que nous venons de décrire.

Il découle de ces observations que l'antimoniate de potassium monomère de formule $\text{KSb}(\text{OH})_6$, ne constitue qu'une part des solutions aqueuses lorsque celles-ci ne sont pas trop diluées. De plus, l'étude décrite ci-dessous va montrer que $\text{KSb}(\text{OH})_6$ est pratiquement absent de l'espèce cristallisée $\text{KSbO}_3 \cdot 2,2 \text{H}_2\text{O}$. De par sa composition (moins de $3\text{H}_2\text{O}$ par Sb) celle-ci doit donc être considérée comme un polymère.

CHAPITRE III

ETUDE DE LA POLYMERISATION PAR VOIE THERMIQUE DE L'ANTIMONIATE DE POTASSIUM HYDRATE $\text{KSbO}_3 \cdot 2,2\text{H}_2\text{O}$ ET DES HEXAHYDROXANTIMONIATES DE SODIUM ET D'ARGENT.

Cette polymérisation a été effectuée en chauffant les composés sous pression atmosphérique et sous pression de vapeur d'eau. Bien que la seconde méthode ne permette pas d'explorer le domaine des températures supérieures à 400°C , elle conduit néanmoins à des polymères toujours hydratés ($n_{\text{H}_2\text{O}} \leq 1$) qui, sous pression atmosphérique, ne peuvent être préparés qu'à des températures supérieures (cas de KSbO_3 cubique et de AgSbO_3 pyrochlore), ou sont mélangés à d'autres espèces (cas de KSbO_3 cubique et de NaSbO_3 pyrochlore).

A - Polymérisation sous pression atmosphérique.

Alors que les sels de sodium et d'argent, préparés en milieu aqueux à température ordinaire, sont des hexahydroxoantimoniate monomères dont les structures cristallines sont bien connues, le sel de potassium peut être obtenu sous deux formes différentes d'aspects "gommeux" et "granuleux". Nous avons choisi de suivre les transformations thermiques du composé granuleux dont nous venons de voir qu'il s'agit d'un polymère cristallisé, le composé gommeux, amorphe, ne s'en distinguant qu'aux basses températures.

1) Antimoniate de potassium.

a - Les données relatives à l'étude cristallographique ainsi qu'aux spectres infrarouge et Raman de $\text{KSbO}_3 \cdot 2,2\text{H}_2\text{O}$ ont été exposées dans le chapitre précédent.

b - L'analyse thermogravimétrique (fig. 6) indique trois départs d'eau successifs :

- de la température ordinaire à 180°C, la perte de poids est continue et faible, la composition de l'antimoniate passe de $\text{KSbO}_3 \cdot 2,2\text{H}_2\text{O}$ à $\text{KSbO}_3 \cdot 1,8\text{H}_2\text{O}$. Un examen aux rayons X des composés chauffés dans cette zone de températures montre en outre que leur structure cristalline n'est pas affectée par ce départ d'eau.

- un départ d'eau important se produit entre 180 et 210°C, conduisant de $\text{KSbO}_3 \cdot 1,8\text{H}_2\text{O}$ à $\text{KSbO}_3 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}$, et accompagné d'une démolition totale de la structure cristalline. Ce passage à l'état amorphe n'est cependant pas progressif de 180 à 210°C : l'examen des spectres de rayons X et des spectres infrarouges montre qu'il a lieu entre 180 et 190°C ; au-delà de 190°C c'est l'espèce amorphe seule qui se déshydrate. KNORRE et OLSCHESKY (14), en constatant la présence de cette eau solidement liée à haute température, avaient suggéré, pour le composé initial, une structure de pyroantimoniate hydraté $\text{K}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, correspondant à un acide pyroantimonique $\text{H}_4\text{Sb}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, en ne considérant comme eau de constitution que celle retenue au-delà de 210°C (environ $1/2 \text{H}_2\text{O}$ par Sb^{V}). Cependant l'étude cristallographique des composés chauffés entre 180 et 190°C nous indique que l'eau partant à ces températures est indispensable à l'existence de l'édifice cristallin et doit être, elle aussi, considérée comme une eau de constitution, responsable en particulier des bandes infrarouges et Raman que nous avons attribuées aux liaisons Sb-OH. On ne peut plus dès lors considérer l'antimoniate de potassium cristallisé comme un pyroantimoniate hydraté. D'autre part, sa teneur en eau est trop faible pour qu'il puisse s'agir de l'hexahydroxoantimoniate $\text{KSb}(\text{OH})_6$ suggéré par PAULING (1) ; son spectre infrarouge n'est d'ailleurs pas comparable à ceux des hexahydroxoantimoniates $\text{NaSb}(\text{OH})_6$, $\text{AgSb}(\text{OH})_6$ ou $\text{LiSb}(\text{OH})_6$.

- la déshydratation se poursuit entre 210 et 450°C pour aboutir à l'antimoniante anhydre cristallisant dans le système rhomboédrique. Toutes les raies du spectre de rayons X sont indexées et correspondent à la maille proposée par SPIEGELBERG (2) pour la variété rhomboédrique de KSbO_3 (type ilménite, groupe Spatial : $R\bar{3}$). Le tableau I correspond à l'indexation, dans une maille rhomboédrique d'arête $l = 6,850\text{\AA}$ et $\alpha = 46^\circ 14'$, du composé chauffé à 550°C. La différence entre nos intensités et celles de SPIEGELBERG s'explique par l'utilisation d'anticathodes différentes. Nous avons indexé de plus deux raies nouvelles (111 et 100) aux petits angles. Il faut remarquer que les paramètres varient lorsque la température de préparation augmente :

à 550°C nous avons $l = 6,850\text{\AA}$ et $\alpha = 46^\circ 14'$

tandis qu'à 900°C $l = 6,810\text{\AA}$ et $\alpha = 46^\circ 22'$

Si l'on considère les paramètres de la maille hexagonale triple, déduits de l et α par les relations

$$a = 2l \sin \frac{\alpha}{2} \quad \text{et} \quad c = a \sqrt{\frac{9}{4 \sin^2 \frac{\alpha}{2}} - 3}$$

on obtient :

à 550°C $a = 5,38\text{\AA}$ et $c = 18,32\text{\AA}$

à 900°C $a = 5,36\text{\AA}$ et $c = 18,20\text{\AA}$

La variation des paramètres, observée en chauffant le composé, correspond donc à une diminution de la maille.

c - Réactivités chimiques des différentes espèces.

Dans cette étude nous avons mesuré la proportion de Sb^{V} réduit en 5 minutes. Certaines espèces sont en effet extrêmement réactives et l'appareillage dont nous disposons ne nous permettait pas de déterminer avec précision les constantes cinétiques des réactions de réduction.

Dans les conditions expérimentales où nous avons opéré ($\text{Sb}_{\text{total}}^{\text{V}} = 10^{-2}\text{M}$, $\text{HCl } 3\text{N}$, $\text{I}^- = 5 \cdot 10^{-3}\text{M}$, température = 25°C), $\text{KSbO}_3 \cdot 2,2\text{H}_2\text{O}$ est très réactif, sa réduction ne demande guère plus de 5 minutes ; cette réactivité n'est pas modifiée par chauffage jusqu'à 180°C . Par contre elle diminue considérablement entre 180 et 190°C , moins rapidement entre 190 et 450°C , augmente entre 450 et 500°C puis diminue à nouveau (fig. 7).

Cette variation de réactivité en fonction de la température caractérise les 3 espèces précédemment mises en évidence, les deux zones extrêmes, de réactivités maximales, correspondant aux espèces cristallisées, et la région intermédiaire, de réactivité minimale, à l'espèce amorphe. On observe cependant, de manière assez inattendue, que dans la région des températures élevées, au-delà de 500°C , la forme ilménite ne conserve pas une réactivité constante. Ceci peut s'interpréter en remarquant que les paramètres de la maille cristalline diminuent quand la température augmente, le rétrécissement de la maille ayant pour effet de la rendre plus difficilement attaquable.

Dans la région des basses températures la réactivité du produit cristallisé reste constante jusqu'à 180°C , malgré une variation légère de sa teneur en eau. Nous avons signalé précédemment que, dans tout ce domaine de températures, la perte d'eau n'affecte en rien la structure cristalline du composé ; il s'agit donc d'une eau d'adsorption dont le départ ne peut avoir d'incidence sur la stabilité de l'antimoniate, donc sur sa réactivité.

Bien que le départ d'eau principal s'étende de 180 à 210°C , c'est entre 180 et 190°C que l'antimoniate de potassium devient amorphe. La diminution de réactivité qui en résulte permet de suivre de façon assez précise la disparition de l'espèce cristallisée : en effet, le temps nécessaire à sa réduction étant extrêmement court, la proportion

de Sb^{V} réduit au tout début de la réaction nous indique, pour chaque température, les proportions respectives des espèces en présence (fig. 8). Entre 190 et 400°C, la déshydratation progressive de l'espèce amorphe entraîne une nouvelle diminution de réactivité.

Remarque - Les transformations subies en cours de chauffage par l'antimoniante de potassium amorphe $\text{KSbO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ne diffèrent de celles subies par l'espèce cristallisée que dans le domaine des basses températures. Le composé se déshydrate progressivement (fig. 9) dès qu'on le chauffe, au lieu de perdre brutalement la majeure partie de son eau dans un intervalle restreint de températures. Au-delà de 200°C, il se comporte de façon analogue à $\text{KSbO}_3 \cdot 2,2\text{H}_2\text{O}$ chauffé.

d - Propriétés d'échange des différentes espèces.

Les essais de fixation de l'argent montrent que les espèces ilménite (nous avons utilisé le composé préparé à 500°C, c'est-à-dire le plus réactif des antimoniantes de potassium ilménites) et cubique, fixent rapidement et quantitativement l'argent qui leur est opposé, conduisant respectivement à des antimoniantes d'argent ilménite et cubique.

Une étude détaillée de ces échanges, en cours dans ce laboratoire (19), permettra de déterminer la nature des phénomènes qui les régissent.

2) Antimoniate de sodium.

Les transformations par chauffage de l'hexahydroxoantimoniate de sodium ont déjà été l'objet d'études cristallographiques de la part de SCHREWELIUS (3) qui a montré la formation, aux hautes températures, de deux espèces cristallisées anhydres, l'une de type pyrochlore, l'autre de type ilménite. Par analyse thermique différentielle, diffractométrie de rayons X à haute température et résonance magnétique,

MONTMORY (20) suggéra par la suite que l'espèce pyrochlore est un hydrate $\text{NaSbO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ qui se forme entre 180 et 320°C et existe jusqu'à 650°C, l'espèce ilménite apparaissant dès 425°C.

Comme les études que nous avons effectuées sur l'antimoniato de potassium cristallisé $\text{KSbO}_3 \cdot 2,2\text{H}_2\text{O}$ et sur l'hexahydroxoantimoniato d'argent (3°) nous ont montré que ces composés deviennent amorphes en se déshydratant, avant de cristalliser respectivement dans des systèmes de types ilménite et pyrochlore, nous avons tenté de vérifier que les transformations de NaSb(OH)_6 en espèces pyrochlore où ilménite se font elles aussi par l'intermédiaire d'une espèce amorphe.

a - Analyse thermogravimétrique et analyse thermique différentielle (fig. 10). L'hexahydroxoantimoniato de sodium commence à se déshydrater à 165°C. Entre 165 et 200°C, la teneur en eau passe de 3 à 0,75 H_2O par NaSbO_3 . La déshydratation reste perceptible jusqu'à 600°C. L'analyse thermique différentielle présente un accident endothermique à 185°C et un accident exothermique à 450°C.

b - Spectres de rayons X (fig. 11), spectres infrarouges (fig. 12).

Leur examen confirme que le départ d'eau enregistré entre 165 et 200°C est accompagné d'une démolition de la structure cristalline : à 185°C, NaSb(OH)_6 tétragonal (3) a entièrement disparu et ce n'est qu'à 200°C que l'on commence à distinguer l'apparition de l'espèce pyrochlore ; celle-ci existe seule jusqu'à 400°C. Néanmoins, les spectres de rayons X présentent des raies relativement larges, de faible intensité, qu'un chauffage prolongé (2 mois à 250°C) n'améliore guère. A 450°C, l'espèce ilménite apparaît sans que les raies du composé pyrochlore soient atténuées. Entre 450 et 650°C, son spectre s'affine, cependant que celui du composé pyrochlore disparaît peu à peu. Au-delà de 650°C, l'antimoniato de sodium ilménite existe seul. Les indexations de NaSb(OH)_6 dans

un système tétragonal, de $\text{NaSbO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ dans un système pyrochlore, et de NaSbO_3 dans un système ilménite sont représentées dans les tableaux II, III et IV.

c - Réactivités des produits chauffés (fig. 13). La réduction des antimoniates de sodium par un excès d'iodure ($\text{I}^- = 5 \cdot 10^{-2} \text{M}$) en milieu acide ($\text{HCl } 3\text{N}$) obéit à une loi du premier ordre ; la constante de vitesse est représentative de la réactivité.

L'hexahydroxoantimoniate est réduit instantanément ; l'espèce amorphe, bien que moins réactive, est néanmoins réduite en quelques minutes.

Entre 200 et 400°C, les cinétiques présentent un aspect particulier : la réduction de 60% environ de Sb^{V} se fait avec une vitesse comparable à celle de l'espèce amorphe ; le reste est réduit très lentement. Il s'ensuit que dans tout ce domaine de températures l'antimoniate de sodium est un mélange de composition pratiquement invariable, constitué de 60% d'espèce amorphe et de 40% d'espèce pyrochlore très peu réactive. La faible proportion d'espèce pyrochlore explique le peu d'intensité des raies observées aux rayons X ; nous avons vérifié qu'un chauffage prolongé (2 mois) ne modifie pas cette proportion.

Entre 400 et 450°C, la proportion d'antimoniate rapidement réductible (antimoniate amorphe) diminue fortement. Cette diminution, qui coïncide avec l'apparition de l'espèce ilménite, montre que celle-ci se forme bien, comme dans le cas de l'antimoniate de potassium, à partir de l'espèce amorphe. Au-delà de 450°C l'antimoniate pyrochlore disparaît à son tour, de façon progressive, en donnant la forme ilménite ; à partir de 650°C, les cinétiques de réduction montrent que seul l'antimoniate ilménite existe.

Si cette étude de réactivités, couplée aux études physico-chimiques des composés chauffés, permet de conclure à un mélange

d'espèces amorphe et pyrochlore entre 200 et 400°C, elle ne permet pas cependant de déterminer les degrés d'hydratation respectifs des deux espèces. On peut simplement supposer, par analogie avec l'antimoniate de potassium, que l'espèce amorphe est hydratée et que c'est entre 400 et 450°C qu'elle devient anhydre, en donnant NaSbO_3 ilménite. Quant à l'espèce pyrochlore, rien ne nous permet encore d'affirmer qu'il s'agit de l'hydrate intermédiaire suggéré par MONTMORY (20) plutôt que du composé anhydre décrit par SCHREWELIUS (3).

3) Antimoniate d'argent.

Une étude cristallographique menée par SCHREWELLIUS (3) montre que l'hexahydroxoantimoniate cristallise dans le système tétragonal ($a = 8,12 \text{ \AA}$, $c = 7,91 \text{ \AA}$) (tableau V) ; chauffé à haute température, il perd toute son eau et cristallise dans un système cubique de type pyrochlore (tableau VI).

a - Analyse thermogravimétrique (fig. 14). La teneur en eau, constante jusqu'à 85°C, passe, entre 85 et 140°C, de 3 à 0,55 H_2O par AgSbO_3 ; la déshydratation se poursuit jusqu'à 450°C environ. L'analyse thermique différentielle présente un accident endothermique à 115°C et un accident exothermique à 480°C. Le produit, initialement blanc, devient marron très clair vers 150°C ; entre 200 et 400°C il est marron foncé avec un maximum de coloration à 400°C ; il s'éclaircit ensuite et, au-delà de 600°C, il est jaune clair.

b - Spectres de rayons X et spectres infrarouges (fig. 15 et 16).

Leur examen indique que jusqu'à 85°C les composés chauffés conservent la structure tétragonale de AgSb(OH)_6 ; entre 85 et 100°C ils deviennent amorphes et ce n'est qu'au delà de 450°C qu'apparaît la structure pyrochlore décrite par SCHREWELIUS. Les spectres, mal définis à 450°C, s'affinent au fur et à mesure que la température augmente.

c - Réactivités chimiques (fig. 17). Elles ont été évaluées en mesurant la vitesse de réduction des produits par les iodures ($I^- = 5 \cdot 10^{-2} M$) en milieu acide (HCl 3N). Dans ces conditions, la réduction de l'hexahydroxoantimoniate est instantanée. Entre 85 et 100°C, l'apparition de l'espèce amorphe est accompagnée d'une légère diminution de réactivité ; néanmoins, jusqu'à 450°C, la réduction est totale en quelques minutes. De plus, la réactivité n'est pas influencée par la perte d'eau. Entre 450 et 550°C les cinétiques se présentent différemment : seule une partie de l'antimoine est rapidement réduite, à la vitesse qui caractérise l'espèce amorphe ; le reste est réduit très lentement, en plusieurs heures. De plus, la proportion d'antimoniate inerte croît régulièrement avec la température de traitement thermique (fig. 18), jusqu'à atteindre 100% à 550°C et au-delà. Cette étude, jointe à celle des structures, prouve donc qu'entre 450 et 550°C on est en présence d'un mélange d'antimoniates amorphe (labile) et pyrochlore (inerte), l'espèce amorphe disparaissant peu à peu au profit de l'espèce pyrochlore.

d - Remarque sur les antimoniates d'argent préparés par échange. La polymérisation par voie thermique de l'hexahydroxoantimoniate d'argent conduit à un seul $AgSbO_3$ cristallisé, de structure pyrochlore. Il est possible d'obtenir des formes isomères de cet antimoniate, cristallisant dans des systèmes différents (ilménite ou autres), en partant des antimoniates alcalins correspondants que l'on fait réagir avec une solution de nitrate d'argent à température ordinaire. L'échange d'ions est souvent rapide et quantitatif et il ne modifie pas la structure de l'antimoniate alcalin. Nous avons ainsi obtenu un antimoniate d'argent à structure ilménite en partant de l'antimoniate de potassium cristallisé dans ce système ; de même, l'antimoniate de potassium cubique décrit par SPIEGELBERG (2) conduit par échange à un antimoniate

d'argent de même structure cubique. A haute température ces formes isomères sont instables et se transforment en pyrochlore. Le phénomène se manifeste en analyse thermique différentielle par un pic exothermique très net situé entre 650 et 700°C pour la transformation de AgSbO_3 ilménite et entre 700 et 750°C pour la transformation de AgSbO_3 cubique. Toutes ces formes cristallisées d'antimoniate d'argent sont anhydres ; il est toutefois possible d'obtenir une forme pyrochlore hydratée en utilisant l'acide antimonique pyrochlore $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ qui est un excellent échangeur vis-à-vis du cation Ag^+ . On obtient alors le composé $\text{AgSbO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ pyrochlore.

4) Comportements comparés des antimoniates de potassium, de sodium et d'argent.

a - Les hexahydroxoantimoniates de sodium et d'argent, ainsi que l'antimoniate de potassium cristallisé $\text{KSbO}_3 \cdot 2,2\text{H}_2\text{O}$, perdent la majeure partie de leur eau de constitution dans des intervalles de température bien définis ; cette déshydratation conduit à des composés amorphes de type $\text{MSbO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. L'antimoniate de potassium amorphe ("gommeux") se comporte différemment puisqu'il perd continuellement son eau dès qu'on le chauffe.

b - En se déshydratant, les espèces amorphes conduisent toutes à des espèces cristallisées. Tandis que les antimoniates de potassium et d'argent conduisent respectivement à des structures ilménite et pyrochlore, l'antimoniate de sodium se transforme en espèce pyrochlore pour 40%, puis en espèce ilménite pour 60%.

Ce passage, dans tous les cas, par une espèce amorphe, est à souligner. En effet, si SPIEGELBERG (2) avait remarqué qu'en se déshydratant l'antimoniate de potassium amorphe ("gommeux") conduit à l'espèce ilménite, rien ne laissait prévoir qu'il pût en être de

même pour les autres composés ; en particulier MONTMORY (20) dans son étude de l'antimoniate de sodium laisse entendre qu'en se déshydratant l'hexahydroxoantimoniate se transforme directement en un produit entièrement pyrochlore.

c - Les réactivités des hexahydroxoantimoniates de sodium et d'argent sont comparables. L'antimoniate de potassium cristallisé, bien que lui aussi très réactif, est néanmoins réduit plus lentement et sa transformation en espèce amorphe se traduit par une diminution considérable de réactivité, contrairement aux sels de sodium et d'argent. Quant aux espèces cristallisées formées à haute température, leurs réactivités sont très différentes. D'une manière générale, la forme pyrochlore est moins réactive que la forme ilménite ; cependant une réactivité élevée ne paraît pas être un caractère constant des antimoniates cristallisant sous la forme ilménite : par exemple le sel de sodium est réduit moins rapidement que le sel de potassium mais on retrouve, dans ce cas également, une diminution de réactivité accompagnant un rétrécissement de la maille.

d - Les propriétés d'échange d'ions sont aussi très variables : alors que les sels de potassium cristallisés à haute température (ilménite et cubique) échangent quantitativement avec l'argent, les sels de sodium n'échangent que peu (antimoniate pyrochlore) ou pas (antimoniate ilménite).

B - Polymérisation sous pression de vapeur d'eau.

1) Antimoniate de potassium.

La préparation de l'espèce cubique, décrite par SPIEGELBERG (2), est extrêmement longue et conduit en fait à un mélange d'espèces ilménite et cubique. Nous avons préparé cet antimoniate de potassium cubique, plus rapidement et à l'état pur, en chauffant l'antimoniate

cristallisé $\text{KSbO}_3 \cdot 2,2\text{H}_2\text{O}$ sous pression de vapeur d'eau. Il se transforme, entre 150 et 175°C, en une espèce cristallisée moins hydratée $\text{KSbO}_3 \cdot 0,7\text{H}_2\text{O}$ que nous pouvons indexer dans un système cubique de paramètre $a = 9,645 \text{ \AA}$ (tableau VII). La figure 19, où sont représentées la teneur en eau et les réactivités des composés chauffés sous pression de vapeur d'eau, rend compte de la formation de l'antimoniate cubique et montre qu'il est le moins réactif de tous les antimoniates de potassium que nous avons préparés. Une analyse thermopondérale montre en outre qu'il perd de l'eau lentement jusqu'à 420°C.

La différence avec les paramètres du composé préparé par SPIEGELBERG ($9,58 \text{ \AA}$) est simplement due à la présence d'eau dans notre produit : après déshydratation à 600°C les paramètres sont comparables et de nouvelles raies faibles apparaissent ce qui oblige, en accord avec les observations de SPIEGELBERG, à considérer la maille comme cubique simple ($\text{Pn}3$) et non comme cubique centrée. Entre 480 et 540°C, il se produit un phénomène endothermique qui ressemble à une variation assez brusque de la conductibilité thermique ; ce phénomène est réversible lors de la descente de la température. Un calcul de la densité théorique donne, avec 12 unités KSbO_3 dans un cube d'arête $9,56 \text{ \AA}$, $d = 4,73$, et avec 12 unités $\text{KSbO}_3 \cdot 1/2 \text{ H}_2\text{O}$ dans un cube d'arête $9,645 \text{ \AA}$, $d = 4,76$, ce qui correspond bien à la densité mesurée ($d = 4,70$). Par ailleurs, les positions des atomes déterminées par SPIEGELBERG interdisent la présence de plus de $6\text{H}_2\text{O}$ par maille, d'après des considérations purement géométriques.

2) Antimoniate de sodium.

Alors que par chauffage de l'hexahydroxoantimoniate entre 200 et 450°C sous pression atmosphérique on obtient, quelles que soient la température ou la durée de chauffage choisies, un mélange qui ne contient jamais plus de 40% d'espèce pyrochlore, on peut pré-

parer, sous pression de vapeur d'eau au-delà de 130°C , un composé de formule $\text{NaSbO}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$, entièrement pyrochlore ($a = 10,28 \text{ \AA}$). En effet, les spectres de rayons X présentent des raies beaucoup plus fines et intenses que sous pression atmosphérique, et la réduction du composé par les iodures, extrêmement lente, ne fait plus apparaître la partie labile caractéristique de l'espèce amorphe.

Le fait de pouvoir préparer un antimoniate de sodium pyrochlore exempt d'espèce amorphe nous permet d'en mieux distinguer certaines caractéristiques : l'analyse thermogravimétrique indique que sa déshydratation dure au moins jusqu'à 600°C , ce qui confirme qu'il s'agit bien d'un hydrate intermédiaire (20). Par ailleurs, un contact prolongé avec l'eau n'en modifie ni la composition ni la structure. Dans les mêmes conditions, l'espèce amorphe se transforme peu à peu en hexahydroxoantimoniate ; comme les mélanges obtenus à pression atmosphérique se transforment eux aussi, mais partiellement (60%) en hexahydroxoantimoniate, l'existence d'un antimoniate de sodium amorphe entre 200 et 450°C se trouve à nouveau confirmée.

3) Antimoniate d'argent.

Les transformations de l'hexahydroxoantimoniate d'argent ont été suivies par infrarouge et confirmées par les mesures des teneurs en eau et réactivités des composés.

Aux températures supérieures à 100°C , la transformation en antimoniate pyrochlore ($\text{AgSbO}_3 \cdot 0,6 \text{ H}_2\text{O}$) est rapide et quantitative. Aux températures inférieures, nous avons délaissé l'appareillage utilisé pour les études sous pression, l'hexahydroxoantimoniate a simplement été chauffé à la température voulue, dans de l'eau, pendant 24 heures. Au fur et à mesure que l'on diminue la température, les transformations deviennent de plus en plus lentes, aussi la température de 65°C , à

laquelle l'espèce pyrochlore commence à apparaître, n'est-elle qu'une limite "apparente" ; des chauffages prolongés permettraient vraisemblablement de reculer cette limite à des températures plus basses.

L'antimoniate pyrochlore, qui est beaucoup moins hydraté et moins réactif (sa réduction par les iodures demande plusieurs heures) que l'hexahydroxoantimoniate, est tout à fait comparable, par l'ensemble de ses propriétés, à un antimoniate d'argent préparé par fixation d'argent sur l'acide antimonique cristallisé.

Conclusion.

La déshydratation thermique des hexahydroxoantimoniates conduit à des résultats différents suivant qu'elle est effectuée à sec ou en milieu aqueux. En présence d'eau les espèces pyrochlores apparaissent à une température bien plus basse et sans être accompagnées d'espèces amorphes. Le rendement s'en trouve ainsi amélioré.

CHAPITRE IV

POLYMERISATION PAR ACIDIFICATION DES ANTIMONIATES DE POTASSIUM, DE SODIUM ET D'ARGENT.

Il est bien connu que, par acidification, de nombreux anions simples se transforment en polyanions. Nous avons effectué une étude de ce type sur les antimoniates de potassium, de sodium et d'argent, afin de pouvoir comparer les résultats d'une telle polymérisation avec ceux obtenus précédemment par voie thermique. Nous nous sommes préoccupé essentiellement de la nature cristalline des produits formés et de leur composition. Nous n'avons que très peu abordé les phénomènes en solution, généralement lents et complexes, dont l'étude approfondie est en cours dans ce laboratoire (18) et fait appel à des techniques spécifiques de la chimie macromoléculaire minérale telles que la diffusion lumineuse et l'ultracentrifugation analytique.

A - Antimoniate de potassium.

Dans les conditions de concentration où nous avons opéré (Sb^{V} total = $2,5 \cdot 10^{-2} \text{M}$), l'addition d'acide entraîne l'apparition d'une opalescence, d'autant plus rapidement que le rapport $x = \frac{\text{H}^+}{\text{Sb}^{\text{V}}}$ est plus grand. Pour $x = 0,2$, elle n'apparaît qu'en plusieurs heures.

1) Etude des mélanges âgés de 15 jours.

a - Leur aspect dépend du rapport $x = \frac{\text{H}^+}{\text{Sb}^{\text{V}}}$ introduit à la préparation. On note que pour $x \leq 0,3$, les solutions sont légèrement opalescentes ; cette opalescence est beaucoup plus marquée pour $x = 0,4, 0,5$ et $0,6$; elle s'accompagne, pour $x > 0,6$, d'un dépôt.

b - Les pH (fig. 20) ne diffèrent que très peu de ceux des mélanges fraîchement préparés, sauf pour les rapports $0 < x \leq 0,6$.

c - Les cinétiques de réduction par les iodures, effectuées en milieu $IK\ 5 \cdot 10^{-3}M$, sont très différentes selon les rapports $x = \frac{H^+}{Sb^V}$ (fig. 21).

- pour $x \leq 0,6$, elles font apparaître l'existence de 3 espèces A, B et C, de réactivités très différentes ($A > B > C$). L'espèce A, qui est réduite instantanément, ne peut être centrifugée contrairement aux espèces B et C. Un dosage en retour de la solution centrifugée nous montrant qu'elle ne contient plus d'ions H^+ , même combinés, tout l'acide introduit à la préparation entre donc dans la composition des espèces B et C. L'espèce A est par conséquent l'hexahydroxoantimoniate $KSb(OH)_6$.

- pour $x > 0,6$, seule demeure l'espèce C.

Les proportions des 3 espèces en fonction des rapports $x = \frac{H^+}{Sb^V}$ sont représentées sur la figure 22.

d - L'examen des spectres infrarouges des solides séparés par centrifugation montre que ce n'est qu'au-delà du rapport $x = 0,3$ qu'apparaît une espèce cristallisée de type pyrochlore. Cependant entre $x = 0,3$ et $x = 0,7$, les bandes sont de faible intensité et mal définies. Ce n'est qu'à partir de $x = 0,7$ que les spectres deviennent extrêmement nets, indiquant des composés bien cristallisés ; comme on est alors en présence de la seule espèce C, on peut en déduire qu'elle est pyrochlore. De ce fait, la mauvaise qualité des spectres obtenus entre $x = 0,4$ et $0,7$ peut être imputée à l'existence d'un mélange du composé pyrochlore C et du composé B, amorphe. Un problème se pose alors pour les rapports inférieurs à $0,4$: en effet, ceux-ci contiennent également, quoiqu'en faible proportion, l'espèce C, et cependant les spectres n'indiquent pas de composé pyrochlore. Nous verrons qu'en réalité l'espèce C, d'abord soluble, évolue et se transforme en composé cristallisé.

2) Etude du vieillissement des mélanges.

L'étude des transformations subies par les mélanges en 15 jours nous permet de distinguer, dans la gamme des rapports $x = \frac{H^+}{Sb^V}$ étudiés, 3 zones distinctes :

- $x \leq 0,3$: on a un mélange d'hexahydroxoantimoniate, d'un composé amorphe moins réactif (B) et d'un troisième composé (C), également amorphe, encore moins réactif.
- $0,3 < x < 0,7$: les mélanges sont constitués comme précédemment de 3 espèces, mais C est pyrochlore.
- $x \geq 0,7$: seule subsiste l'espèce C pyrochlore.

Nous pouvons donc, en choisissant 3 rapports convenables et en suivant leurs propriétés à partir du moment de leur préparation, nous faire une idée de la façon dont ont lieu les transformations décrites précédemment. Nous avons choisi les rapports $x = 0,2, 0,4$ et 1, et étudié plus particulièrement le rapport 0,4 qui fait apparaître l'ensemble des phénomènes en un temps raisonnable.

a - $x = 0,2$. La réduction du mélange fraîchement préparé (5 mn) montre que l'espèce C existe déjà en faible proportion (moins de 10% du total); en 24 heures, l'espèce B se forme dans une proportion d'environ 30%. Le pH a augmenté ($4,9 \rightarrow 5,17$) et sa valeur est déjà la même que celle mesurée au bout de 15 jours.

Après un moins de contact, le pH, la nature et les proportions respectives des espèces en présence restent inchangés. Il faut attendre 3 mois pour que l'on commence à noter une faible transformation de B en C. Néanmoins, cette transformation est si lente que ce n'est qu'au bout de 8 mois environ qu'on peut déceler avec certitude, par spectrométrie infrarouge, l'apparition du composé pyrochlore. En un an, la transformation est complète ; on est alors en présence d'un mélange qui contient 70% d'hexahydroxoantimoniate en solution et 30% de composé pyrochlore.

$b - x = 0,4$ (figure 23). Les phénomènes sont identiques à ceux observés pour le rapport $x = 0,2$, si ce n'est qu'ils sont plus rapides. Comme dans le cas précédent, l'espèce C apparaît la première en faible proportion (10 à 15% du total), puis l'espèce B se forme dans une proportion d'environ 55%. Le mélange est alors légèrement opalescent. Si on le centrifuge (13 000 t/mn), seule l'espèce B dépose partiellement ; un spectre infrarouge montre qu'elle est amorphe. Au bout de 15 jours on peut en isoler la majeure partie (elle est alors un peu moins réactive), ainsi qu'une proportion non négligeable de l'espèce C, et on observe dans le solide la présence du composé pyrochlore. Par ailleurs, un dosage en retour effectué sur la solution centrifugée montre que l'ensemble de H^+ introduits à la préparation a disparu et participe par conséquent à la formation de B et C.

Après 2 mois de vieillissement, le mélange semble stabilisé ; cependant l'analyse du solide centrifugé révèle qu'il contient davantage de composé cristallisé, cette observation s'accordant avec le fait que la totalité de l'espèce C peut alors être centrifugée. Au bout de 6 mois environ, la transformation est terminée, toute l'espèce B a disparu au profit du composé pyrochlore.

En résumé :

- l'espèce A ne subit aucune modification durant l'évolution du mélange ; sa proportion demeure constante.
- l'espèce C, qui apparaît toujours très vite, cristallise la première.
- les espèces B et C conservent, tout au long de leurs transformations, la même composition globale $K_z H_{1-z} SbO_3$.

$c - x = 1$. Dans le cas présent, il ne faut que 8 jours pour que le mélange cesse d'évoluer. A la différence des deux rapports étudiés précédemment, il n'y a plus d'hexahydroxoantimoniate en solution à l'équilibre.

En conclusion, il apparaît que, quels que soient les rapports $x = \frac{H^+}{Sb^V}$, les transformations obéissent toujours au même processus. L'addition d'ions H^+ à une solution d'antimoniate de potassium entraîne une polymérisation d'autant plus rapide que le rapport $x = \frac{H^+}{Sb^V}$ est plus grand ; les deux polymères formés, amorphes en début d'évolution, sont de réactivités très différentes ; la proportion d'antimoniate subissant cette polymérisation est elle aussi fonction du rapport $x = \frac{H^+}{Sb^V}$. Le polymère le moins réactif se transforme le premier en antimoniate pyrochlore. A l'équilibre, la proportion d'hexahydroxoantimoniate est la même qu'en début d'évolution.

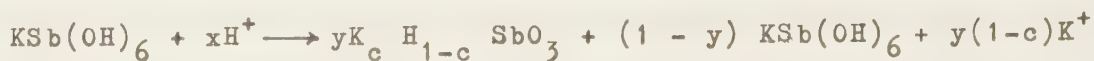
3) Composition et produit de solubilité de l'antimoniate pyrochlore.

A l'équilibre, chaque mélange ne contient que l'hexahydroxoantimoniate $KSb(OH)_6$ (lorsque $x \leq 0,6$) et le composé pyrochlore $K_z H_{1-z} SbO_3$. Les iodométries et les mesures de pH nous indiquant respectivement les quantités de Sb^V et de H^+ en solution (il a été montré qu'il n'y a pas d'ions H^+ combinés en solution), on peut déterminer, par différence avec les quantités introduites à la préparation, la composition de l'espèce pyrochlore*. Il est remarquable qu'elle soit constante jusqu'au rapport $x = 0,6$ ($K_{0,37} H_{0,63} SbO_3$) et identique à celle d'un acide antimonique pyrochlore saturé en potassium (21). Tout se passe donc, à l'équilibre, comme si nous avions simplement fixé des ions K^+ sur l'acide antimonique.

*Des mesures directes de cette composition, effectuées sur le solide, confirment les résultats ainsi obtenus.

La formation d'espèce pyrochlore par acidification de l'antimoniate de potassium dépend donc essentiellement de la capacité de l'acide antimonique vis-à-vis du cation K^+ .

Nous pouvons représenter schématiquement les transformations subies par les mélanges jusqu'au rapport $x = 0,6$:



$$\text{soit } x = y (1 - c)$$

$$\text{et } y = \frac{x}{1 - c} \qquad c = 0,37$$

On en déduit qu'à partir de $x = 0,63$, tout le Sb^V contenu dans les mélanges est transformé en espèce pyrochlore. Pour les valeurs supérieures à $x = 0,63$, il y a un excès de H^+ par rapport à la quantité nécessaire pour la transformation ; ceci se traduit par une quantité moindre de potassium dans les macromolécules et conduit à des produits dont les compositions sont intermédiaires entre celles de $K_{0,37} H_{0,63} SbO_3$ et de l'acide antimonique $HSbO_3$.

Le tableau de la page suivante résume les phénomènes observés à l'équilibre.

B - Antimoniate de sodium.

Nous avons opéré comme précédemment, en commençant par étudier des mélanges âgés de 15 jours, de manière à pouvoir distinguer éventuellement, dans la gamme des rapports $x = \frac{H^+}{Sb^V}$, des zones différentes, pour n'étudier ensuite que l'évolution d'un seul mélange dans chacune de ces zones.

1) Cas de l'hexahydroxoantimoniate.

a - Etude des mélanges âgés de 15 jours.

- Ils sont tous opalescents, d'autant plus que le rapport x est plus grand, et tous contiennent un dépôt.

x	0	0,1	0,2	0,3
pH	7,26	5,37	5,18	5,10
% labile	100	84,5	68	52,5
% pyrochlore	0	15,6	32	47,5
% pyrochlore théorique	0	15,6	31,2	46,9
Composition	-		K H SbO ₃ 0,375 0,625	K H SbO ₃ 0,37 0,63

x	0,4	0,5	0,6	0,7
pH	4,71	4,13	3,47	2,95
% labile	36	20	5	4
% pyrochlore	64	80	95	96
% pyrochlore théorique	62,5	78,8	93,8	100
Composition	K H SbO ₃ 0,375 0,625	K H SbO ₃ 0,375 0,625	K H SbO ₃ 0,37 0,63	K H SbO ₃ 0,34 0,66

x	0,8	0,9	1
pH	2,63	2,42	2,30
% labile	2	1	2
% pyrochlore	98	99	98
% pyrochlore théorique	100	100	100
Composition	K H SbO ₃ 0,3 0,7	K H SbO ₃ 0,23 0,77	K H SbO ₃ 0,16 0,84

Ces valeurs nous permettent de déterminer aisément les produits de solubilité apparents des composés pyrochlores :

x	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
pK _s	-	5,7	5,63	5,71	5,63	5,54	5,74	5,55	5,66	5,85	5,5

- Les pH sont représentés sur la figure 24
- Les cinétiques iodométriques (fig. 25), effectuées en milieu $IK\ 5.10^{-3}\ M$, indiquent, pour les rapports inférieurs à 0,4, la présence de 2 espèces de réactivités très différentes. L'espèce la plus réactive (sa réduction est instantanée dans les conditions expérimentales où nous opérons) disparaît au fur et à mesure que x augmente de 0 à 0,4. L'espèce inerte (sa réduction est si lente qu'elle en est presque imperceptible) voit au contraire sa proportion augmenter avec x , et existe seule à partir de $x = 0,4$.
- Les spectres infrarouges des produits centrifugés indiquent, pour les rapports inférieurs à 0,4, un mélange d'hexahydroxoantimoniate de sodium et d'espèce pyrochlore, et à partir de $x = 0,4$, la seule présence de l'espèce pyrochlore.

Ces résultats peuvent être mis en parallèle avec ceux concernant l'antimoniate de potassium : dans le cas présent on n'observe pas, après 15 jours de contact, d'espèce de réactivité intermédiaire, mais seulement l'hexahydroxoantimoniate et l'espèce pyrochlore, celle-ci étant d'ailleurs perceptible aux plus faibles rapports $x = \frac{H^+}{Sb^V}$.

b - Etude du vieillissement des mélanges. Nous avons suivi deux mélanges contenant respectivement 0,2 et 0,6 H^+ par Sb^V .

- $x = 0,2$. Il apparaît bien, comme pour l'antimoniate de potassium, une espèce de réactivité intermédiaire, mais elle se transforme très rapidement en espèce pyrochlore beaucoup moins réactive. 16 heures de contact suffisent pour que la transformation soit terminée. Le mélange contient alors 62% de $NaSb(OH)_6$ et 38% d'espèce pyrochlore.
- $x = 0,6$. Le phénomène est semblable, si ce n'est que l'espèce pyrochlore commence à apparaître après 5 heures d'agitation seulement.

c - Conclusion. Le processus de transformation de l'hexahydroxoantimoniate de sodium en milieu acide est très semblable à celui qui régit la transformation de l'antimoniate de potassium. Connaissant la capacité de l'acide antimonique pour le sodium ($C_E = 0,47 \text{ atg/Sb}^V$) on peut comparer les compositions et les proportions de l'espèce pyrochlore, déterminées expérimentalement, à celles déduites de la relation $y = \frac{x}{1 - c}$. Les résultats sont consignés dans le tableau de la page suivante.

2) Cas de l'antimoniate de sodium amorphe.

Nous avons signalé, en étudiant la polymérisation thermique de l'hexahydroxoantimoniate, que l'espèce amorphe, préparée par chauffage vers 200°C de $\text{NaSb}(\text{OH})_6$, s'hydrolyse lentement pour redonner l'hexahydroxoantimoniate. On peut donc supposer qu'en milieu acide elle se transformera de la même façon que ce composé. Effectivement, les résultats obtenus à l'équilibre sont en tous points identiques à ceux que nous venons d'exposer : pour les rapports $x = \frac{\text{H}^+}{\text{Sb}^V}$ inférieurs à 0,4, on aboutit à des mélanges d'hexahydroxoantimoniate et d'espèce pyrochlore, tandis que pour les rapports supérieurs, la transformation en espèce pyrochlore est quantitative. Le processus de transformation est aussi le même, si ce n'est qu'il faut y ajouter une étape préliminaire correspondant à la transformation de l'espèce amorphe initiale en hexahydroxoantimoniate. Cette transformation a été suivie par des études de réactivité en distinguant les zones situées de part et d'autre du rapport $x = 0,4$.

a - $x \leq 0,4$ fig. 26. L'antimoniate de sodium amorphe, quoique facilement réductible par les iodures en milieu acide, est cependant moins réactif que l'hexahydroxoantimoniate, et peut donc en être aisément distingué. On remarque dans le cas présent, pour un même rapport $x = \frac{\text{H}^+}{\text{Sb}^V}$, une diminution progressive de l'espèce amorphe au profit d'une nouvelle

x	0	0,133	0,267	0,4
pH	7,16	5,66	5,3	4,9
% labile	100	75	49	27
% pyrochlore	0	25	51	73
% pyrochlore théorique	0	25,1	50,4	75,5
Composition	-	Na 0,47 H 0,53 SbO ₃	Na 0,48 H 0,52 SbO ₃	Na 0,45 H 0,55 SbO ₃

x	0,533	0,666	0,8	0,933
pH	4,58	3,57	2,9	2,52
% labile	2	2	2	2
% pyrochlore	98	98	98	98
% pyrochlore théorique	100	100	100	100
Composition	Na 0,45 H 0,55 SbO ₃	Na 0,35 H 0,65 SbO ₃	Na 0,27 H 0,73 SbO ₃	Na 0,23 H 0,77 SbO ₃

Nous pouvons en tirer les produits de solubilité apparents des composés pyrochlores :

x	0	0,133	0,267	0,4	0,533	0,666	0,8	0,933
pK _s	-	6,94	6,69	6,50	6,70	6,34	5,98	5,73

espèce instantanément réductible, dont l'étude infrarouge révèle qu'il s'agit de Na Sb(OH)_6 . Cette transformation est d'autant plus rapide que x est plus grand.

b - $x > 0,4$ fig. 27. La transformation en hexahydroxoantimoniate, quoique rapide, n'est pas quantitative : elle intéresse au maximum 40% du produit initial. On peut supposer que la quantité totale d'acide introduit est suffisante pour que la formation de macromolécules devienne assez rapide pour empêcher la transformation totale de l'espèce amorphe en hexahydroxoantimoniate.

3) Cas de l'antimoniate de sodium pyrochlore.

Ce composé est extrêmement stable et ne s'hydrolyse pas. En milieu acide, le seul phénomène observé est un phénomène d'échange.

4) Cas des antimoniates préparés par chauffage de NaSb(OH)_6 entre 200 et 450°C.

Il s'agit de mélanges contenant environ 40% d'espèce pyrochlore et 60% d'espèce amorphe. L'ensemble des phénomènes observés en milieu acide ne peut être expliqué que par l'existence de l'espèce amorphe, qui se trouve ainsi confirmée à nouveau.

D - Antimoniate d'argent.

Aux cinétiques près, les antimoniates de potassium et de sodium se comportent de façon identique en milieu acide : ils se transforment en espèces pyrochlores et le taux de transformation, pour une quantité d'acide donnée, ne dépend que de la capacité de l'acide antimonique pour les cations K^+ et Na^+ . L'étude du comportement de l'hexahydroxoantimoniate d'argent en milieu acide revêt alors une importance particulière puisque la capacité d'échange de l'acide antimonique vis-à-vis du cation Ag^+ est maximale et égale à 1 Ag^+ fixé par Sb^{V} . Dans

ces conditions on peut prévoir, pour toutes les valeurs de x , aussi petites soient-elles, une transformation totale de l'hexahydroxoantimoniate en espèce pyrochlore Ag SbO_3 . Ceci a été vérifié avec des mélanges contenant seulement $0,0025 \text{ H}^+$ par Sb^{V} .

De plus, nous avons suivi, par iodométrie et par infrarouge, l'apparition de l'espèce pyrochlore au cours du temps. La figure 28, qui correspond à un mélange $\text{Ag Sb(OH)}_6 + 0,1 \text{H}^+$, montre que la majeure partie de la transformation se produit entre 10 et 30 heures.

La transformation quantitative de l'hexahydroxoantimoniate en présence de traces d'acide prouve par ailleurs que l'antimoniate d'argent thermodynamiquement stable est l'antimoniate pyrochlore.

E - Antimoniate de tétraméthylammonium.

Tout comme l'hexahydroxoantimoniate d'argent, son étude revêt un intérêt particulier puisque l'affinité de l'ion $\text{N(CH}_3)_4^+$ pour l'acide antimonique est nulle ; on est donc en présence d'un cas limite. On peut prévoir la formation d'espèce pyrochlore (HSbO_3 en l'occurrence) pour tous les rapports $x = \frac{\text{H}^+}{\text{Sb}^{\text{V}}}$ dans une proportion telle que y est égal à x .

Les transformations de $\text{N(CH}_3)_4\text{Sb(OH)}_6$ en milieu acide ont déjà été l'objet d'études (22) (18) d'où il ressort que :

- le mélange $\text{N(CH}_3)_4\text{Sb(OH)}_6 + 1 \text{H}^+$ conduit à de l'acide antimonique.
 - le mélange $\text{N(CH}_3)_4\text{Sb(OH)}_6 + 0,7 \text{H}^+$ semble constituer une limite.
- En effet, il évolue extrêmement lentement (on a pu suivre cette évolution pendant plusieurs années).

Notre but n'a évidemment pas été d'entrer dans le détail des transformations subies par les mélanges. Cette étude est en cours dans le laboratoire, et fait appel à des techniques spécifiques de la chimie des macromolécules minérales en solution. Nous avons simplement cherché à montrer que le comportement de l'antimoniate de tétraméthyl-

l'antimonium en milieu acide est comparable à ceux des antimoniates de potassium, de sodium ou d'argent, qu'il ne constitue qu'un cas particulier de par l'affinité nulle du cation $N(CH_3)_4^+$ pour l'acide antimonique. Les méthodes d'étude sont les mêmes que celles utilisées précédemment. Cependant, connaissant la lenteur des phénomènes, les mélanges n'ont été étudiés qu'après 2 mois de contact.

1) Etude des mélanges âgés de 2 mois.

a - Seuls les mélanges pour lesquels x est égal ou supérieur à 0,7 sont opalescents.

b - Les cinétiques iodométriques indiquent l'existence pour tous les rapports, sauf pour $x = 1$, d'une espèce instantanément réductible dont la proportion est fonction de x (fig. 29).

c - Par centrifugation, on récupère, à partir du rapport $x = 0,6$, un solide dont l'étude infrarouge montre qu'il est pyrochlore. Aux rapports inférieurs la centrifugation ne permet pas d'isoler de la solution l'espèce lentement réductible. Il est donc possible, en effectuant des cinétiques iodométriques avant et après centrifugation, de déterminer par différence la quantité d'espèce pyrochlore formée. Par exemple, la figure 30, qui représente les cinétiques effectuées sur le rapport $x = 0,7$, montre qu'en 2 mois 43% de $N(CH_3)_4Sb(OH)_6$ se sont transformés en acide antimonique. Connaissant ainsi les proportions d'espèce labile et d'espèce pyrochlore, on peut atteindre la proportion d'espèce intermédiaire et connaître donc à tout instant la composition de chaque mélange (fig. 29).

2) Etude du vieillissement des mélanges.

Nous l'avons abordée d'un point de vue qualitatif.

a - Pour les rapports supérieurs ou égaux à 0,7, des cinétiques iodométriques effectuées en cours d'évolution montrent que l'espèce inerte

en solution disparaît peu à peu au profit de l'espèce pyrochlore en suspension, d'autant plus vite que x est plus grand. Par exemple, pour $x=0,7$, le phénomène peut être suivi pendant plusieurs années, alors que pour $x = 1$ il est achevé en 48 heures. Par contre, la proportion d'espèce labile demeure constante et égale à $1 - x$.

b - Pour les rapports inférieurs à 0,7, des mesures effectuées sur plusieurs mois ne montrent aucune évolution sensible des mélanges.

3) Conclusions.

a - Le fait fondamental à souligner dans cette étude est la très grande influence du rapport $x = \frac{H^+}{Sb^V}$ sur les vitesses de transformation des mélanges : une transformation qui ne demande guère plus de 48 heures pour $x = 1$ se prolonge durant des années pour $x = 0,7$.

On peut penser que pour les rapports inférieurs elle devient infiniment lente et qu'il est impossible pour cette raison d'atteindre l'espèce pyrochlore. Par ailleurs il est illusoire de vouloir accélérer les phénomènes par des moyens physiques tels que l'augmentation de température : des études précédentes (21) ont démontré l'influence des traitements thermiques sur l'acide antimonique, même en solution.

b - Il est néanmoins remarquable de noter que les proportions d'espèce labile $(N(CH_3)_4Sb(OH)_6)$ se stabilisent, comme dans les cas des antimoniates de potassium et de sodium, en un temps relativement bref à des valeurs égales à $1 - \frac{x}{1 - c} = 1 - x$ ($c = 0$)(fig. 29). On peut donc considérer que l'antimoniate de tétraméthylammonium se comporte, en milieu acide, comme les antimoniates de potassium, de sodium et d'argent ; seules les vitesses de transformation extrêmement lentes le distinguent de ces composés.

F - Réversibilité des phénomènes : action d'hydroxydes métalliques sur l'acide antimonique.

Il est bien connu que la capacité d'échange de l'acide antimonique pour un cation quelconque est fonction du pH auquel on opère (23) et se rapproche souvent, en milieu très alcalin, de la valeur maximale (1 eq de cation échangé par Sb^{V}) sans hydrolyse appréciable de l'échangeur. Ceci semble en contradiction avec les résultats que nous venons d'exposer et peut donner à penser que nous n'avons pas atteint réellement l'équilibre. Pour nous en assurer, nous avons procédé différemment : nous sommes parti d'acide antimonique auquel nous avons ajouté des quantités variables d'hydroxyde et de chlorure métallique de manière à obtenir une série de mélanges de mêmes compositions globales que ceux préparés par addition d'acide à l'antimoniate. Après agitation, nous avons étudié ces mélanges par iodométrie et par infrarouge :

1) L'addition de potasse ou de soude à l'acide antimonique conduit à un échange important ($0,8 \text{ K}^+$ et $0,9 \text{ Na}^+$ fixés par Sb^{V}), mais, après 2 mois de contact, aucune hydrolyse ne s'est produite.

2) Par contre, l'addition d'hydroxyde de tétraméthylammonium à l'acide antimonique entraîne une hydrolyse sensible de l'échangeur : au bout d'un mois de contact les mélanges contiennent tous de l'acide antimonique et de l'hexahydroxoantimoniate dans des proportions respectivement égales à x et $1 - x$.

Il est peu vraisemblable que les états d'équilibre soient fondamentalement différents selon que l'on étudie un antimoniate ou un autre. On peut tenter d'expliquer ces comportements de la façon suivante : les cations K^+ ou Na^+ , qui se fixent sur les sites de l'échangeur préalablement occupés par les H^+ , contribuent au maintien de l'édifice cristallin ; par contre, l'ion $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$, de par sa taille,

ne peut atteindre ces sites et la neutralisation des H^+ entraîne un affaissement de la structure. Si l'on suppose que, dans le cas des cations K^+ et Na^+ , les états les plus stables correspondent aux compositions déterminées précédemment, c'est-à-dire respectivement $K_{0,37} H_{0,63} SbO_3$ et $Na_{0,47} K_{0,53} SbO_3$, on peut émettre l'hypothèse qu'une fixation supplémentaire de cation, bien que diminuant la stabilité de l'édifice cristallin, n'en compromettra pas l'existence. Il est alors intéressant d'étudier la fixation d'un cation dont l'affinité en milieu acide, sans être nulle, est faible : en milieu alcalin sa proportion dans l'échangeur sera considérablement plus grande que dans le composé présumé le plus stable, ce qui doit entraîner un déséquilibre sensible de l'édifice cristallin. Nous avons choisi pour cela le lithium qui, en milieu acide, ne se fixe qu'à raison d'environ 0,15 atg par Sb^V .

G - Polymérisation par acidification de l'hexahydroxoantimoniate de lithium. Action de l'hydroxyde de lithium sur l'acide antimonique.

- 1) De par l'affinité très faible du lithium pour l'acide antimonique, $LiSb(OH)_6$ se comporte, en milieu acide, de façon analogue à $N(CH_3)_4Sb(OH)_6$: après 9 mois de vieillissement, les mélanges pour lesquels les rapports $x = \frac{H^+}{Sb^V}$ sont les plus faibles n'ont pas cessé d'évoluer, mais le solide formé aux rapports supérieurs est pyrochlore ($Li_{0,25} H_{0,75} SbO_3^*$), et les mélanges contiennent de l'hexahydroxoantimoniate dans une proportion égale à $1 - \frac{x}{0,75}$ (fig. 31).
- 2) L'addition d'hydroxyde de lithium à l'acide antimonique conduit à un composé qui contient 1 Li^+ par Sb^V , sans entraîner d'hydrolyse immédiate. Mais l'étude iodométrique des mélanges, effectuée après deux mois d'agi-

 * Cette fixation de 0,25 Li^+ par Sb^V est légèrement supérieure à celle obtenue par échange direct avec l'acide antimonique.

tation, montre que cette hydrolyse, quoique lente, a bien lieu : ils contiennent un composé extrêmement labile, dans une proportion égale à $1 - \frac{x}{0,7}$ (fig. 31), dont l'étude infrarouge montre qu'il s'agit de $\text{LiSb}(\text{OH})_6$.

Si l'étude menée de la même façon avec le cation $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ pouvait ne pas être significative du fait de l'absence de fixation de ce cation à tout pH, il n'en va pas de même dans le cas présent : en milieu alcalin l'échange est quantitatif et cependant le composé obtenu n'est pas stable, sa composition et sa proportion tendent lentement vers celles obtenues par acidification de l'hexahydroxoantimoniate. Il est dès lors raisonnable de penser que le même processus doit intervenir avec les cations K^+ et Na^+ , mais beaucoup plus lentement du fait de la plus faible différence de compositions existant entre les composés d'échange obtenus en milieux acides et alcalins.

H - Caractères généraux des transformations en milieu acide.

- 1) La polymérisation des hydroxoantimoniates métalliques peut s'effectuer à température ordinaire par simple acidification ; elle conduit toujours à des espèces pyrochlores.
- 2) La cinétique de cette réaction est complexe ; dans le cas de l'antimoniate de potassium un intermédiaire métastable a été nettement identifié grâce à sa réactivité particulière sur les iodures. Lorsque cet intermédiaire a disparu (ce qui peut demander plusieurs mois en milieu peu acide) on se trouve en présence d'espèces pyrochlores dont la composition peut varier de façon continue, mais seulement entre deux limites $\text{M}_z\text{H}_{1-z}\text{SbO}_3$ et HSbO_3 (la limite z étant caractéristique du cation considéré). Il s'ensuit que la polymérisation de l'hydroxoantimoniate n'est totale que pour un taux d'acidification au moins égal à la limite z .

3) Comme la vitesse d'apparition du pyrochlore est très faible en milieu peu acide, il convenait de s'assurer que dans cette région l'équilibre avait été réellement atteint. Ceci nous a conduit à réaliser les transformations en sens inverse (acide antimonique pyrochlore + $M^+ + OH^-$) et à constater que les résultats obtenus n'étaient pas toujours comparables aux précédents. En effet, si l'addition du seul cation M^+ permet d'atteindre, par échange sur colonne, la composition limite définie précédemment, il n'en est plus de même en présence d'ions hydroxyde qui conduisent à un échange supplémentaire, et non pas à la dépolymérisation attendue.

En réalité, nous avons pu montrer, dans le cas du lithium, que de tels pyrochlores enrichis en cation ont tendance à s'hydrolyser : les espèces thermodynamiquement stables sont celles qui contiennent une proportion de cation égale ou inférieure à la capacité, en milieu acide, de l'acide antimonique vis-à-vis de ce cation.

4) Le cation métallique joue un rôle très important dans ces phénomènes de polymérisation, et nous avons observé deux comportements extrêmes : celui de l'hydroxoantimoniate d'argent qui ne nécessite que des traces d'acide pour une polymérisation totale, tandis que l'hydroxoantimoniate de lithium en demande bien plus. Il y a manifestement une relation entre la proportion d'acide nécessaire à la polymérisation et l'affinité du cation M^+ pour le "polyanion" pyrochlore. En ce qui concerne l'hydroxoantimoniate d'argent, cette étude nous a permis de montrer qu'il s'agit, même à température ordinaire, d'une espèce métastable puisqu'elle se déshydrate spontanément en milieu aqueux.

CHAPITRE V

PREPARATION D'UN ACIDE ANTIMONIQUE AMORPHE - ETUDE DE SA STABILITE.

Les antimoniates que nous avons étudiés ($\text{KSbO}_3 \cdot 2,2 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{NaSb}(\text{OH})_6$, $\text{AgSb}(\text{OH})_6$) conduisent tous, par acidification, à des hauts polymères de structure pyrochlore, du type $\text{M}_z\text{H}_{1-z}\text{SbO}_3$, identiques aux composés préparés par échange avec l'acide antimonique pyrochlore. La formation (24), la structure (7), les propriétés d'échange (23)(25)(26) et les transformations thermiques (11)(27) de ce dernier ont déjà été abondamment décrits et font encore l'objet d'études approfondies. Par ailleurs des essais ont été effectués en vue d'isoler un acide antimonique amorphe ; nous nous sommes attaché à isoler effectivement cette espèce, exempte de toute trace d'espèce cristallisée, et à en déterminer les caractéristiques principales.

Les méthodes décrites dans la littérature pour préparer l'acide antimonique à l'état solide conduisent à un produit cristallisé (11)(26)(28). Par analogie avec les acides stanniques qui se présentent sous deux formes, l'une amorphe, l'autre cristallisée (dites formes α et β), et compte-tenu des phénomènes de vieillissement qui se produisent dans les solutions d'acide antimonique (24) comme dans les solutions d'acide stannique (28), il devait être possible d'isoler un acide antimonique amorphe en plus de la forme cristallisée. Un essai de ce type a été entrepris par SIMON et THALER (11) en hydrolysant SbCl_5 à basse température ($0^\circ \pm 1^\circ \text{ C}$) mais leur produit est cristallisé

comme en témoignent les diagrammes de rayons X. Les propriétés qu'ils indiquent pour ce corps sont d'ailleurs pratiquement identiques à celles de l'espèce parfaitement cristallisée alors que, comme nous le verrons plus loin, l'acide antimonique amorphe possède des propriétés très différentes. Cet échec est probablement dû au fait que le précipité, souillé d'acide chlorhydrique, était maintenu en milieu aqueux environ un mois pour le purifier par dialyse. Or ce temps est plus que suffisant pour permettre la structuration d'un acide antimonique initialement amorphe. Plus récemment, MITSUO ABE et TAKUJI ITO (12) ont amélioré la méthode de SIMON et THALER en diminuant le temps de lavage. Nous pensons que cette méthode reste imparfaite en raison des pertes importantes qu'elle entraîne, car l'acide antimonique amorphe est relativement soluble dans l'eau. D'autre part, il importe d'éviter la formation, en milieu aqueux, de macromolécules solubles se développant au cours du temps à température ordinaire (24). Séparées de la solution mère par centrifugation, elles conduisent en effet à un solide cristallisé qui ne peut être décelé aux rayons X dans le produit résultant de l'évaporation de la solution initiale. Dans ces conditions, il est nécessaire de réduire au strict minimum les manipulations en milieu aqueux. La méthode que nous proposons permet d'éviter à la fois les pertes de produit par lavage et le développement des macromolécules.

A - Préparation de l'acide antimonique amorphe.

Nous avons pu obtenir cet acide antimonique contenant un minimum de forme cristallisée en partant d'une solution jeune, ne renfermant pas d'autre soluté que l'acide antimonique, et solidifiée très rapidement. La solution réalisant les deux premières conditions est préparée en déplaçant les ions H^+ d'une résine échangeuse de cations (Dowex 50X2) par une solution d'antimoniate de potassium. La

troisième condition est remplie lorsque l'on congèle aussitôt la solution ainsi préparée ; le glaçon obtenu est plongé dans de l'alcool à -4°C et fond en laissant déposer de fines paillettes blanches insolubles que l'on filtre et sèche rapidement à 25°C . Un diagramme de rayons X montre que le produit ainsi préparé est amorphe. Par sa présentation en paillettes brillantes et opaques, il diffère très nettement du produit cristallisé que l'on obtient en plaques translucides et ternes.

B - Evolution spontanée de l'acide amorphe.

Un acide antimonique amorphe conservé à sec et à température ordinaire, subit une diminution de réactivité chimique d'autant plus importante qu'il a été préparé depuis plus longtemps. Nous avons suivi cette baisse de réactivité en déterminant la vitesse avec laquelle le composé est réduit par les iodures ($\text{I}^- = 0,05 \text{ M}$). La loi de vitesse observée est du premier ordre. Les constantes de vitesse mesurées sont représentées dans le tableau suivant en fonction de l'âge de l'acide :

âge de l'acide	1 semaine	10 semaines	6 mois	9 mois	5 ans
k_{mn}^{-1}	0,14	$1,56 \cdot 10^{-2}$	$4,16 \cdot 10^{-3}$	$2,89 \cdot 10^{-3}$	$1,18 \cdot 10^{-3}$

Cette diminution de réactivité pourrait correspondre à une transformation progressive de l'acide antimonique amorphe en forme cristallisée, considérablement moins réactive (29). Une étude cristallographique de composés d'âges différents montre cependant qu'il n'en est rien.

Par contre, la teneur en eau des composés varie suivant leur âge, il se produit au cours du temps une déshydratation spontanée, déjà mentionnée par MITSUO ABE et TAKUJI ITO (12). Le tableau ci-dessous donne une idée du phénomène :

âge de l'acide	1 jour	18 jours	20 semaines	9 mois	5 ans
composition	$\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 6,4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 4,9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 4,2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 3,4\text{H}_2\text{O}$

On peut dès lors penser que la diminution de réactivité chimique de l'acide antimonique au cours du temps est liée au départ de l'eau de la molécule. Pour nous en assurer, nous avons fait le vide sur un acide fraîchement préparé, afin d'obtenir des composés d'hydratations différentes, et nous avons comparé leurs réactivités chimiques. Les résultats, consignés dans le tableau suivant, sont semblables à ceux obtenus avec les composés qui se sont spontanément déshydratés et confirment l'hypothèse précédente.

Composition	$\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 4,3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 3,8\text{H}_2\text{O}$
k_{mn}^{-1}	0,175	$1,08 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$1,56 \cdot 10^{-3}$

C - Evolution en milieu aqueux.

1) Une suspension aqueuse d'acide antimonique amorphe fraîchement préparé devient rapidement opalescente ; simultanément sa réactivité diminue pour devenir comparable à celle d'une suspension aqueuse d'acide cristallisé. Une étude cristallographique du composé solide obtenu à partir d'une suspension âgée de plus de 24 heures montre qu'il est effectivement cristallisé. Dans le cas d'une solution d'acide antimonique (24), la cristallisation est liée à la formation de macromolécules solubles, qui grossissent peu à peu et finissent par se séparer de la solution. Il paraît logique de penser que la transformation de l'acide antimonique amorphe en un produit cristallisé obéit au même processus. De fait, on commence par observer un passage en solution, suivi par la formation de macromolécules. Les phénomènes sont tout à fait comparables que l'on parte d'un composé solide ou d'une solution.

2) Si un acide antimonique amorphe que l'on a laissé se déshydrater spontanément est beaucoup moins soluble qu'un composé fraîchement préparé (12), il n'en reste pas moins que sa solubilisation s'accompagne

aussi de la formation de macromolécules conduisant à l'acide antimonique cristallisé. Quel que soit l'âge de l'acide étudié, la diffusion lumineuse permet toujours de constater une évolution rapide du composé solubilisé lorsque sa concentration est supérieure à environ 2.10^{-4} M (24).

D - Comportement en milieu alcoolique.

Un composé fraîchement préparé, en contact prolongé, à température ordinaire, avec de l'alcool absolu, conserve toute sa réactivité chimique. De même il ne subit pas d'altération sensible si on le chauffe à reflux dans ce solvant pendant quelques heures. Ceci s'explique si l'on considère, d'une part qu'il est insoluble dans l'éthanol et ne peut donc évoluer vers une forme cristalline, et si l'on suppose d'autre part que la présence d'éthanol l'empêche de se transformer en un composé amorphe moins hydraté, donc moins réactif. Ces deux points ont été vérifiés expérimentalement, respectivement par cristallographie et thermogravimétrie : après un séjour prolongé dans l'éthanol le produit reste bien amorphe et conserve une teneur en eau relativement élevée, supérieure à $6H_2O$ par Sb_2O_5 . De plus, nous nous sommes assurés par spectrométrie infrarouge qu'il n'y a pas fixation d'alcool dans le produit. Il est donc possible, en milieu alcoolique, de conserver à un acide antimonique amorphe toutes des caractéristiques pendant un temps considérable.

CHAPITRE VI

INFLUENCE DE TRAITEMENTS THERMIQUES PREALABLES SUR LES ACIDES ANTIMONIQUES AMORPHE ET CRISTALLISE.

Le but de cette étude a été de comparer les transformations subies en cours de chauffage par les deux espèces d'acide antimonique, ainsi que les variations de propriétés qui en résultent (réactivités chimiques, capacités d'échange d'ions).

A - Compositions comparées des acides antimoniques α et β portés à différentes températures sous pression atmosphérique.

1) Cas de l'acide antimonique amorphe.

Des fractions de masses connues sont portées à des températures s'étageant de 50 à 1000°C. Chaque fraction est chauffée le même temps (20 heures) à la température choisie, et après refroidissement le composé est à nouveau pesé. La courbe thermogravimétrique (fig. 32) indique trois pertes de poids successives séparées par deux paliers. Chaque résidu est ensuite attaqué par HCl à chaud et dosé par le bromate afin de déterminer sa teneur en Sb^{III} (fig. 33). On en déduit que le premier palier thermogravimétrique correspond à la formation de Sb_2O_5 par élimination d'eau, et le second à la formation de Sb_2O_4 par élimination d'oxygène ; la dernière perte de poids observée à température élevée résulte de la sublimation de Sb_2O_4 .

2) Comparaison avec l'acide antimonique cristallisé.

a - La déshydratation de l'acide antimonique amorphe est irréversible, quelle que soit la température à laquelle il a été porté, alors que l'acide antimonique cristallisé, chauffé jusqu'à 200°C, reprend à température ordinaire toute l'eau qu'il a perdue.

b - Dès 400°C la perte d'eau est totale et on se trouve, de 400 à 600°C, en présence de Sb_2O_5 amorphe, composé qu'il est impossible d'obtenir à partir de l'acide antimonique cristallisé.

c - La perte d'oxygène n'a lieu qu'après la déshydratation et elle se produit essentiellement entre 600 et 700°C, pour donner Sb_2O_4 . L'acide antimonique cristallisé se comporte très différemment car, d'une part, le principal départ d'oxygène a lieu entre 400 et 500°C, conduisant de Sb_2O_5 hydraté à Sb_6O_{13} , et d'autre part, la formation de Sb_2O_4 n'intervient qu'entre 800 et 900°C (11). L'étude thermogravimétrique de l'acide antimonique cristallisé (fig. 34), effectuée dans les mêmes conditions que celle de l'acide antimonique amorphe, est conforme à celle de SIMON et THALER (11) et ne nous a en aucun cas permis de mettre en évidence les composés $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et Sb_2O_5 , cités par MITSUO ABE (27).

d - Le composé, initialement blanc, jaunit à partir de 200°C. Sa coloration s'accroît au fur et à mesure de l'augmentation de température, jusqu'à devenir marron foncé à 500°C. Au-delà de 650°C il s'éclaircit à nouveau, pour devenir gris clair à 700°C, puis blanc. Il est possible que cette coloration jaune soit due à la transformation d'une partie de Sb^{V} en Sb^{III} , mais dans une proportion très faible, de l'ordre de quelques pour cent, car le principal départ d'oxygène a lieu à température plus élevée. Il est à noter que l'acide antimonique cristallisé jaunit également dès 200°C, pour passer au marron de 300 à 400°C, mais au-delà sa coloration s'atténue et il est à nouveau blanc à 500°C.

3) Remarques concernant l'acide cristallisé.

a - La figure 35, représentant l'analyse thermogravimétrique de l'acide antimonique cristallisé, correspond à des produits que nous avons laissés se réhydrater 2 mois à température ordinaire. Il ne faut pas croire cependant que les produits obtenus par chauffage de l'acide antimonique entre 200 et 500°C sont alors des hydrates bien définis : la réhydratation se poursuit très lentement, et nous avons pu la suivre pendant 2 ans. Dans ces conditions, l'existence de l'hydrate défini $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ décrit par MITSUO ABE et TAKUJI ITO semble peu probable.

b - Alors que la structure cristalline de l'acide antimonique n'est pas affectée par chauffage jusqu'à 200°C, il en va différemment entre 200 et 500°C : on observe aux rayons X un affaiblissement et un élargissement sensibles des raies, ce qui indique une démolition partielle de la structure cristalline (fig. 36). Le phénomène présente un maximum d'intensité à 380°C.

Au bout de 2 mois de réhydratation, alors que le composé a repris environ 50% de son eau, les spectres continuent de présenter le même aspect. Par contre, après 2 ans ($\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 2,8\text{H}_2\text{O}$), ils sont à nouveau ceux de composés pyrochlores bien cristallisés. Nous avons tenté, en prolongeant le temps de chauffage, d'obtenir le composé anhydre cristallisé Sb_2O_5 , décrit par MITSUO ABE et TAKUJI ITO. Nous avons opéré pour cela à 380°C, température à laquelle les transformations sont les plus rapides.

Il apparaît par infrarouge que le composé, dont la structure est partiellement détruite dans les premières heures, commence à se restructurer au bout de 3 jours environ, sans être encore totalement anhydre. Les bandes à 750 et 450 cm^{-1} redeviennent intenses, cependant qu'apparaissent un épaulement à 850 cm^{-1} et une nouvelle bande à 560 cm^{-1} .

Ce spectre, caractéristique de Sb_6O_{13} pyrochlore, s'affine lorsque l'on prolonge le chauffage (fig. 37) ; simultanément la proportion de Sb^{III} augmente (fig. 38) dans le produit, cependant qu'il devient de plus en plus difficilement attaquable par les iodures en milieu acide (fig. 39). Au bout de 15 jours la transformation est terminée et nous nous trouvons en présence de Sb_6O_{13} anhydre.

Aux températures inférieures, la transformation est beaucoup plus lente. Néanmoins, l'acide antimonique chauffé 50 jours à 326° contient déjà 13% de Sb^{III} et son spectre infrarouge s'apparente nettement à celui de Sb_6O_{13} . De plus il est jaune pâle, et non plus marron comme en début de chauffage.

Ceci permet de penser que, entre 200 et 500°C , l'espèce stable est en réalité Sb_6O_{13} . Il semble par ailleurs improbable que l'on puisse atteindre Sb_2O_5 cristallisé.

B - Comportement comparés des acides antimoniques α et β , préalablement chauffés sous pression atmosphérique, vis-à-vis des agents de dégradation acides ou alcalins.

Trois séries d'essais nous ont permis de caractériser les réactivités chimiques des composés chauffés :

- Attaque par HCl 6N
- Cinétiques iodométriques
- Cinétiques d'hydrolyse.

Les composés devenant très peu réactifs dans certaines zones de températures, les réactions étudiées peuvent durer plusieurs jours. De ce fait il devient difficile de déterminer les constantes cinétiques ; en conséquence nous avons porté les résultats expérimentaux sur des diagrammes représentant la proportion de composé ayant réagi au bout de 2 heures, en fonction de la température.

1) Résultats expérimentaux (fig. 40 et 41).

Les comportements des acides antimoniques amorphe et cristallisé vis-à-vis des agents de dégradation acides ou alcalins présentent un parallélisme remarquable et sont caractérisés successivement :

a - par une diminution de la réactivité, particulièrement sensible de 25 à 100°C, et plus marquée pour l'acide antimonique amorphe.

b - par une reprise de la réactivité, extrêmement importante pour l'espèce cristallisée, qui se produit à partir de 300°C pour cette espèce et à partir de 400°C pour l'espèce amorphe.

c - par une nouvelle diminution de la réactivité, intervenant vers 500°C pour l'espèce amorphe, et vers 400°C pour l'espèce cristallisée.

2) Principaux facteurs susceptibles de modifier les réactivités des espèces chauffées.

Il est probable que les modifications de réactivité de l'espèce amorphe préalablement chauffée sont directement liées au départ de l'eau de la molécule. Il est beaucoup plus délicat d'interpréter les phénomènes observés dans le cas de l'espèce cristallisée : aux températures supérieures à 200°C, la similitude existant entre les figures 36 et 41, qui représentent respectivement l'intensité des raies et les réactivités en fonction de la température, indique que les variations de réactivité sont vraisemblablement liées à la cristallinité plus ou moins bonne des produits ; par contre, aux basses températures, aucune transformation notable des composés n'est à signaler, ils conservent le même degré d'hydratation, leur cristallinité ne subit pas de changement, les paramètres de la maille ne diminuent que très peu, et cependant on observe une nette diminution de réactivité.

3) Application au dosage de l'antimoine dans l'acide antimonique cristallisé.

Par la méthode iodométrique habituelle (IK en milieu chlorhydrique), l'antimoine V se dose très difficilement dans l'acide antimonique cristallisé. Il est possible d'améliorer le procédé en chauffant d'abord le produit vers 380°C . A cette température, l'antimoine reste à l'état pentavalent si on ne prolonge pas trop le chauffage ; ramené à température ordinaire, il se présente sous une forme plus labile que l'on peut doser beaucoup plus facilement.

C - Influence de traitements thermiques préalables, effectués sous pression atmosphérique, sur les propriétés d'échange des acides antimoniques α et β .

Cette étude a porté sur les cations Ag^+ , Na^+ et Sr^{2+} ; les contacts échangeur-solution ont été fixés à 20 heures.

1) Cas de l'acide antimonique amorphe.

La figure 42 représente les capacités d'échange de l'acide antimonique amorphe en fonction de la température à laquelle il a été porté. Les trois cations étudiés se comportent de façon analogue. On note une diminution considérable de la capacité d'échange entre 25 et 200°C , suivie d'une augmentation entre 400 et 600°C . Au-delà de 600°C , les composés ne sont plus échangeurs.

2) Cas de l'acide antimonique cristallisé (fig. 43).

Le comportement de cet acide aux diverses températures est très différent du précédent lorsque les cations échangés sont Ag^+ et Na^+ . Dans ce cas, une augmentation de température de 25 à 200°C ne conduit pas à une diminution de la capacité d'échange : elle demeure sensiblement constante (Ag^+) ou même augmente légèrement (Na^+). Vient ensuite une diminution entre 200 et 300°C , s'atténuant très fortement

entre 300 et 400°C, puis reprenant son cours de 400 à 500°C. Avec Sr^{2+} on observe au contraire une perte brutale de capacité aux basses températures, suivie d'une augmentation considérable entre 200 et 300°C. Au-delà de 300°C, les variations sont les mêmes que celles observées avec les cations Ag^+ et Na^+ .

Nous avons étudié plus particulièrement les échanges entre Sr^{2+} et un acide antimonique préalablement chauffé entre 300 et 400°C, c'est-à-dire dans la zone de températures correspondant à une capacité accrue de l'échangeur. La figure 44 représente l'isotherme à 25°C obtenue avec un acide antimonique préalablement chauffé à 362°C. La force ionique est fixée à 0,1 N et le rapport $\frac{\text{meq}(\text{Sr}^{2+} + \text{H}^+) \text{ solution}}{\text{meq d'échangeur}}$ est maintenu égal à 4 ; l'agitation est de 20 heures. L'isotherme ne présente pas la forme habituelle en S, elle est linéaire et horizontale, la capacité demeurant égale à environ 0,4 H^+ échangé par Sb^{V} .

3) Principaux facteurs susceptibles de modifier les capacités des espèces chauffées.

Il est vraisemblable que les modifications de capacité d'échange de l'espèce amorphe préalablement chauffée sont liées, tout comme les modifications de réactivité chimique, au départ de l'eau de constitution ; les figures 40 et 42, représentant respectivement la réactivité et la capacité en fonction de la température sont en effet tout à fait comparables.

En ce qui concerne l'espèce cristallisée, il convient de distinguer entre les cations Ag^+ et Na^+ et le cation Sr^{2+} .

a - les cations Ag^+ et Na^+ ont une affinité maximale pour l'échangeur tant que celui-ci conserve la totalité de son eau ; cette affinité diminue au fur et à mesure de la déshydratation. Inversement, un composé que nous avons laissé se réhydrater pendant 2 ans est meilleur

échangeur qu'un composé fraîchement préparé à la même température et il échange beaucoup plus rapidement.

b - Il semble que les phénomènes cinétiques jouent un rôle prépondérant dans le cas des échanges de l'acide antimonique cristallisé avec Sr^{2+} . Nous avons vérifié qu'en perdant sa réactivité aux basses températures, l'acide antimonique échange de plus en plus lentement (la réaction peut durer plusieurs jours avec les produits de réactivité minimale). Par contre, entre 300 et 400°C, le regain de réactivité s'accompagne d'un échange beaucoup plus rapide.

D - Compositions et propriétés des espèces préparées sous pression de vapeur d'eau.

Plusieurs études de l'acide antimonique chauffé sous pression de vapeur d'eau ont été faites. SIMON et THALER (11), en chauffant à 300°C, dans une ampoule de verre scellée, un mélange d'acide antimonique et d'eau ont obtenu un produit de composition $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \frac{5}{3} \text{H}_2\text{O}$; en reprenant cette expérience, MITSUO ABE (12) prépare un composé moins hydraté $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, cristallisant dans un système différent de celui de l'acide antimonique pyrochlore, mais dont il ne précise pas la nature. La non-concordance de ces résultats nous a amené à reprendre l'étude en explorant systématiquement une large gamme de températures, entre 25 et 400°C, de manière à préciser la température de formation, la structure, et les propriétés d'un éventuel hydrate nouveau.

1) Domaine d'existence et propriétés.

La teneur en eau des produits préparés sous pression de vapeur d'eau varie de façon caractéristique en fonction de la température : elle diminue d'abord progressivement (de 4 à 2,9 H_2O par Sb_2O_5 entre 25 et 200°C), puis très brusquement (2,9 à 0,5 H_2O entre 200 et 250°C),

et reste constante au-delà. Il se forme donc, entre 200 et 250°C, un produit de composition $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$.

Parallèlement à cette perte d'eau, se produit une modification considérable de réactivité. La figure 45 donne, pour chaque température étudiée, les valeurs des propriétés suivantes : teneurs en eau, capacités d'échange vis-à-vis des cations Ag^+ et Na^+ , et vitesse spécifique de réduction par les iodures (en milieu $\text{I}^- 5 \cdot 10^{-2} \text{M}$). Alors que l'acide antimonique est un bon échangeur et est réductible par les iodures, le produit formé à 200-250°C sous pression de vapeur d'eau s'en distingue par une très grande inertie chimique.

Les tracés des spectres de rayons X, infrarouge et Raman (fig. 46, 47 et 48) montrent que ce composé est bien cristallisé.

2) Etude cristallographique.

Le diagramme de rayons X peut être indexé dans le système hexagonal. Il se peut que la maille ainsi définie ne corresponde pas à la maille la plus simple, bien que la raie pour laquelle $d = 8,41$ possède un groupe d'indices assez faibles (1 1 0). La présence de deux raies pour lesquelles $d = 4,2$ et $d = 2,1$ - c'est-à-dire respectivement $\frac{8,4}{2}$ et $\frac{8,4}{4}$ - indique, sauf effet du hasard, que, quels que soient le système cristallin et l'indexation, les indices correspondants doivent être des multiples de 2 et de 4. Il y a donc de grandes chances pour que l'indexation, dans une maille hexagonale de paramètres $a = 16,816 \pm 0,02 \text{ \AA}$ et $c = 21,485 \pm 0,05 \text{ \AA}$, soit correcte.

Après calcul des angles à l'ordinateur à partir de ces valeurs, toutes les raies de très faible intensité sont indexées correctement (erreur inférieure à 1%) (tableau X).

3) Remarque concernant l'acide antimonique amorphe.

Ce composé a lui aussi été chauffé sous pression de vapeur d'eau, les transformations qu'il subit sont en tous points identiques à celles subies par l'acide antimonique cristallisé.

RESUME ET CONCLUSIONS

Ce travail nous a permis de classer, pour chacun des antimoniates étudiés, les différentes espèces susceptibles d'exister. Un certain nombre d'entre elles étaient déjà connues et leurs structures étudiées, mais on ignorait généralement dans quels intervalles de températures elles pouvaient exister ; par ailleurs, il convenait d'en préciser certaines propriétés caractéristiques. D'autres, également décrites par quelques auteurs, étaient en réalité des mélanges, et ont pu être préparées à l'état pur en modifiant les conditions des préparations (cas de NaSbO_3 pyrochlore et de $\text{KSbO}_3 \cdot 0,7\text{H}_2\text{O}$ cubique). D'autres enfin avaient bien été préparées, mais leur structure restait à élucider (cas de $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$), ou bien on ignorait qu'elles fussent cristallisées ($\text{KSbO}_3 \cdot 2,2\text{H}_2\text{O}$). Nous avons également isolé des espèces nouvelles, comme les antimoniates de sodium et d'argent amorphes et l'acide antimonique amorphe.

Par ailleurs, l'étude du comportement de ces antimoniates en milieu acide nous a montré que, quelle que soit la nature de l'antimoniate, il se transforme toujours, partiellement ou en totalité, en une espèce pyrochlore dont on peut prévoir la proportion en fonction de l'acidité du milieu et la composition en fonction de la nature du cation.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) PAULING L.
J. Amer. Chem. Soc., 1933, 55, 1895.
- (2) SPIEGELBERG P.
Arkiv. Kemi. Min. Geol., 1940, 14A, n° 5
- (3) SCHREWELIUS
Z. Anorg. Allgem. Chem., 1938, 238, 241.
- (4) JANDER et BRULL
Z. Anorg. Allgem. Chem., 1926, 158, 321.
- (5) SOUCHAY P. et Mme PECHANISKI,
Bull. Soc. Chim. Fr., 1948, p. 439.
- (6) JANDER et OSTMAN
Z. Anorg. Allgem. Chem., 1962, 315, 241.
- (7) DEHLINGER,
Z. Anorg. Allgem. Chem., 1927, 165, 41 ;
Z. Krist. 1928, 66 ;
Z. Phys. Chem., 1929, B6, 127.
- (8) LEFEBVRE J.
Brevet CEA 1.470.347, 1967.
- (9) LEFEBVRE J. - Travaux non publiés.
- (10) TRAVERS et JOUOT,
C.R. Acad. Sc. Paris, 1927, 186, série C, 605.

- (11) SIMON et THALER,
Z. Anorg. Allgem. Chem. 1927, 161, 117.
- (12) MITSUO ABE et TAKUJI ITO,
Bull. Chem. Soc. Japan, 1968, 41, 393.
- (13) BOUAZIZ R.
Thèse Paris 1960.
- (14) KNORRE et OLSCHESKY,
Chem. Ber, 1885, 18, 2353.
- (15) Von H. SIEBERT,
Z. Anorg. Allgem. Chem., 1959, 301, 161.
- (16) CHAMPETIER G. et MONNERIE L.,
Introduction à la Chimie Macromoléculaire, Paris 1969.
- (17) DUCLAUX,
Rigidité, Thixotropie, Coacervation, Paris 1934.
- (18) LEFEBVRE J. et LEMERLE J. - à paraître -
- (19) JOLIVET J.P. et J. LEFEBVRE J. - à paraître -
- (20) MONTMORY M.C., DURIF-VARAMBON A. et PARE X.,
Bull. Soc. Franç. Minér. Crist., 1963, 86, 434.
- (21) CAHUZAC S. et LEFEBVRE J.,
C.R. Acad. Sci. Paris, 1968, 267, 1127.
- (22) LEFEBVRE J. et Mme MARIA H.,
C.R. Acad. Sci. Paris, 1963, 256, 1982.

- (23) LEFEBVRE J.,
C.R. Acad. Sci. Paris, 1965, 260, 5575.
- (24) LEFEBVRE J. et LEMERLE J.,
C.R. Acad. Sci. Paris, 1968, 267, 604.
- (25) MITSUO ABE et TAKUJI ITO,
Nippon Kagaku Zasshi, 1965, 86, 1259 ;
Ibid, 1966, 87, 1174 ;
Bull. Chem. Soc. Japan, 1967, 40, 1013.
- (26) BAESTLE L.H. et HUYS D.,
J. Inorg.Nucl. Chem. 1968, 30, 639.
- (27) MITSUO ABE,
Kogyo Kagaku Zasshi, 1967, 70(12) p. 2226.
- (28) NATTA et BACCAREDA,
Gazz. 1936, 66, 308.
- (29) CAHUZAC S. et LEFEBVRE J.,
Bull. Soc. Chim. Fr., 1969, p. 771.

Manuscrit reçu le 11 mai 1971

TABLEAU I

KSbO_3 ILMENITE PREPARE A 550°C .

INDEXATION DANS UNE MAILLE RHOMBOEDRIQUE D'ARETE $a = 6,85 \text{ \AA}$

ET $\alpha = 46^\circ 14'$.

h	k	l	Intensité relative	d_0 Å
1	1	1	90	6,11
1	0	0	25	4,53
1	1	0	35	4,15
2	1	1	30	3,27
2	2	2	25	3,05
2	2	1	5	2,88
1	1	0	100	2,69
2	1	0	40	2,46
2	0	0	4	2,26
2	2	0	10	2,08
3	3	3	75	2,02
2	1	0	5	1,75
2	1	1	5	1,73
3	1	0	10	1,64
4	2	2	20	1,56
4	3	1		

TABLEAU II

$\text{NaSb}(\text{OH})_6$ - INDEXATION DANS UNE MAILLE TETRAGONALE
DE PARAMETRES $a = 8,06 \text{ \AA}$ et $c = 7,94 \text{ \AA}$.

h	k	l	Intensité relative	d° A
1	1	1	100	4,62
2	0	0	20	4,03
0	0	2	10	3,97
2	2	0	10	2,845
2	0	2	20	2,83
2	2	1	1	2,66
3	1	0	1,5	2,54
3	0	1		
1	0	3	1	2,51
3	1	1	8	2,42
1	1	3	4	2,39
2	2	2	20	2,31
3	2	1	1	2,15
3	1	2		
2	1	3	1	2,13
4	0	0	2	2,01
0	0	4	1	1,98
3	3	1	2,5	1,84
3	1	3	5	1,83
4	2	0	6	1,79
2	0	4	4	1,77
4	2	2	5,5	1,635
2	2	4	3	1,62

TABLEAU III

$\text{NaSbO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - INDEXATION DANS UNE MAILLE

PYROCHLORE D'ARETE $a = 10,28 \text{ \AA}$

h	k	l	Intensité relative	d_0 Å
1	1	1	95	5,96
3	1	1	60	3,106
2	2	1	100	2,97
4	0	0	25	2,58
3	3	1	10	2,366
4	2	2	< 2	2,102
5	1	1	16	1,98
4	4	0	40	1,82
5	3	1	17	1,74

TABLEAU IV

NaSbO_3 ILMENITE

d_o Å	Intensité relative
5,336	100
4,414	50
3,990	36
3,015	33
2,650	57
2,372	38
2,270	3
2,204	5
1,990	11
1,880	33
1,725	5
1,695	6
1,591	9

TABLEAU V

$\text{AgSb}(\text{OH})_6$ - INDEXATION DANS UNE MAILLE TETRAGONALE

DE PARAMETRES $a = 0,812 \text{ \AA}$ et $c = 7,91 \text{ \AA}$.

h	k	l	Intensité relative	d_0 Å
2	0	0	100	4,073
0	0	2	69	3,965
2	2	0	38	2,864
2	0	2	78	2,837
2	2	2	42	2,319
4	0	0	12	2,03
0	0	4	6	1,97
4	2	0	32	1,809
2	0	4	25	1,783
4	2	2	32	1,649
2	2	4	20	1,627

TABLEAU VI

AgSbO_3 - INDEXATION DANS UNE MAILLE PYROCHLORE

D'ARETE $a = 10,27 \text{ \AA}$.

h k l	Intensité relative	d_0 Å
2 2 2	100	2,976
4 0 0	40	2,56
4 4 0	46	1,816
6 2 2	40	1,54
4 4 4	10	1,476
8 0 0	4	1,28
6 6 2	12	1,174
8 4 0	10	1,143

TABLEAU VII

 $\text{KSbO}_3 \cdot 0,7\text{H}_2\text{O}$ - INDEXATION DANS UNE MAILLE CUBIQUE D'ARETE $a = 9,645 \text{ \AA}$

h	k	l	Intensité relative	$d_{\text{observé}}^{\circ\text{\AA}}$	$d_{\text{calculé}}^{\circ\text{\AA}}$
1	1	0	60	6,825	6,821
2	0	0	39	4,822	4,822
2	1	1	8	3,943	3,952
2	2	0	4	3,412	3,410
3	1	0	100	3,04	3,05
2	2	2	13	2,785	2,787
3	2	1	65	2,578	2,578
4	0	0	8	2,410	2,411
3	3	0	3	2,272	2,273
4	1	1			
4	2	0	3	2,157	2,157
3	3	2	7	2,053	2,056
4	2	2	17	1,968	1,969
5	1	0	55	1,890	1,891
4	3	1			
5	2	1	4	1,758	1,761
5	3	0	12	1,653	1,654
6	0	0	29	1,605	1,607
6	1	1	14	1,563	1,564
6	2	0	7	1,523	1,525
5	4	1	3	1,488	1,488
6	3	1	14	1,420	1,422
4	4	4	4	1,390	1,392

Tableau VII (suite)

h	k	l	Intensité relative	d _{observé} Å	d _{calculé} Å
5	4	3	14	1,364	1,364
5	5	0			
7	1	0			
6	4	0	2	1,337	1,337
6	3	3	1	1,311	1,312
5	5	2			
7	2	1			
6	4	2	1	1,288	1,289
7	3	0	5	1,265	1,266
6	5	1	7	1,223	1,225
7	3	2			

TABLEAU VIII

$\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - INDEXATION DANS UNE MAILLE

PYROCHLORE D'ARETE $a = 10,36 \text{ \AA}$.

h	k	l	Intensité relative	d° Å
1	1	1	85	5,96
3	1	1	90	3,124
2	2	2	100	2,99
4	0	0	25	2,594
3	3	1	20	2,378
3	3	3	28	1,99
5	1	1		
4	4	0	53	1,83
5	3	1	42	1,752

TABLEAU IX

Sb_6O_{13} - INDEXATION DANS UNE MAILLE CUBIQUE

D'ARETE $a = 10,37 \text{ \AA}$

h	k	l	Intensité relative	d_0 Å
1	1	1	29	6,025
3	1	1	22	3,126
2	2	2	100	2,993
4	0	0	30	2,59
3	3	1	3	2,377
5	1	1	9	1,99
4	4	0	35	1,83
5	3	1	8	1,75
6	2	2	27	1,558
4	4	4	7	1,49
7	1	1	7	1,45
7	3	1	7	1,346
6	6	2	7	1,185
8	4	0	4,5	1,153

TABLEAU X

$\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ PREPARE SOUS PRESSION DE VAPEUR D'EAU.

INDEXATION DANS UNE MAILLE HEXAGONALE

DE PARAMETRES $a = 16,816 \text{ \AA}$ et $c = 21,485 \text{ \AA}$.

h	k	l	Intensité relative	$d_{\text{observé}}^{\circ\text{\AA}}$	$d_{\text{calculé}}^{\circ\text{\AA}}$
1	1	0	100	8,41	8,41
1	1	1	< 2	7,83	7,83
2	0	0	< 2	7,28	7,28
0	0	3	< 2	7,16	7,16
1	1	2	2	6,68	6,62
1	0	3	< 2	6,40	6,43
2	0	3	7	5,10	5,10
1	0	4		5,04	5,04
3	0	2	< 2	4,44	4,42
2	1	3	< 2	4,37	4,36
0	0	5	7	4,30	4,30
2	2	0	35	4,20	4,20
3	1	1	< 2	3,97	3,97
2	2	2	10	3,93	3,92
4	0	0	< 2	3,64	3,64
3	1	3	< 2	3,52	3,52
1	0	6	15	3,48	3,48
3	2	0	< 2	3,34	3,34
1	1	6	40	3,30	3,29
4	1	1	< 2	3,14	3,14
0	0	7	< 2	3,07	3,07
4	1	2	20	3,06	3,05

TABLEAU X (suite)

h	k	l	Intensité relative	$d_{\text{observé}}^{\circ \text{\AA}}$	$d_{\text{calculé}}^{\circ \text{\AA}}$
3	2	4	30	2,84	2,84
3	3	0	< 2	2,81	2,81
5	0	3	< 2	2,70	2,70
4	2	2	10	2,67	2,67
5	1	0	3	2,62	2,62
3	3	3	2	2,61	2,61
5	1	1	< 2	2,60	2,60
4	2	3	6	2,57	2,57
5	1	3	< 2	2,52	2,54
3	3	4	15	2,48	2,48
3	2	6	10	2,44	2,44
4	3	0	7	2,39	2,39
0	0	9			
4	3	3	< 2	2,27	2,27
5	0	6	< 2	2,26	2,26
5	1	5	3	2,24	2,23
6	1	0	< 2	2,22	2,22
6	1	3	< 2	2,12	2,12
4	4	0	10	2,10	2,10

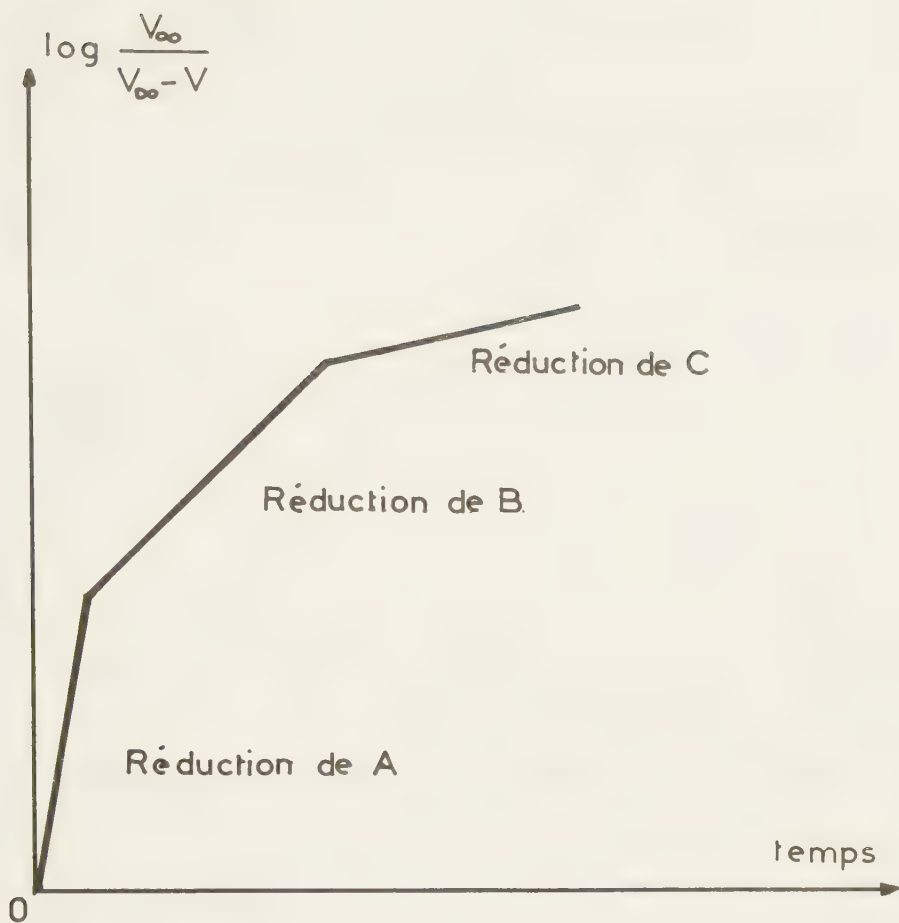


Fig.1 Cinétiques iodométriques

Cas d'un mélange d'espèces A, B, C.

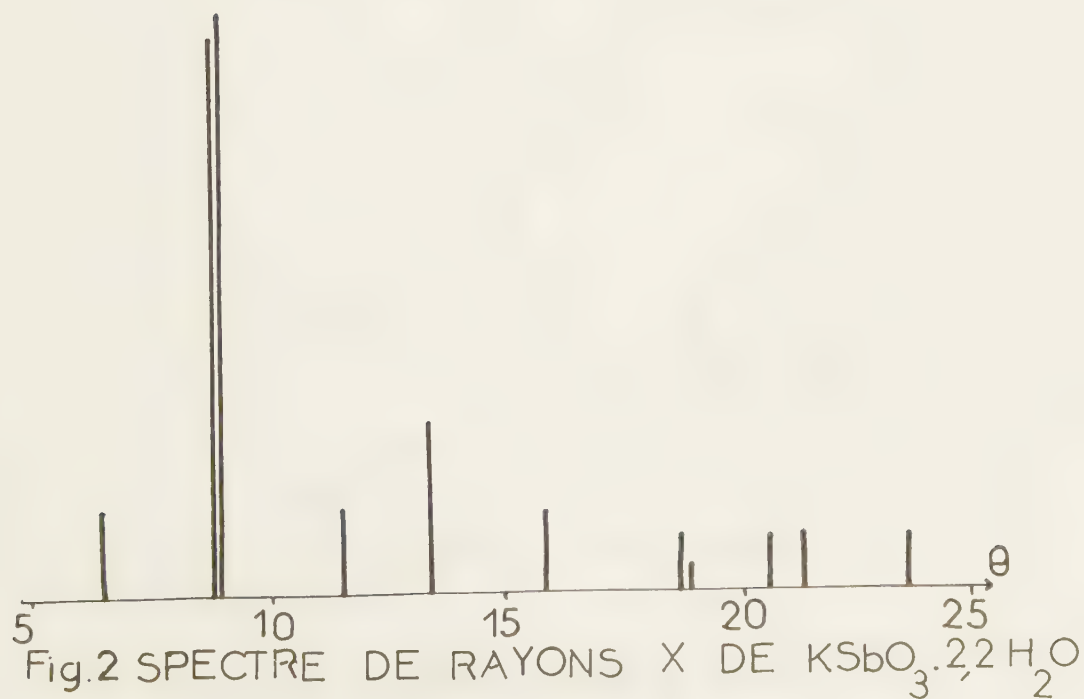


Fig.2 SPECTRE DE RAYONS X DE $\text{K}_3\text{SbO}_3 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$



Fig.3 SPECTRE INFRAROUGE DE $\text{KSbO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

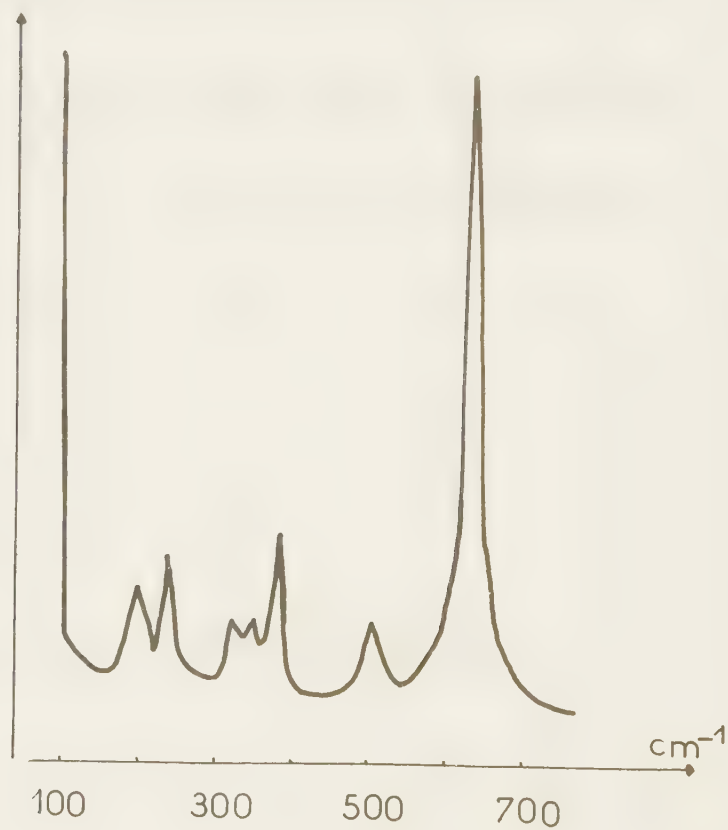


Fig.4 Spectre Raman de $\text{KSbO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Fig. 5 Solubilité dans l'eau de
l'antimoniate de potassium amorphe

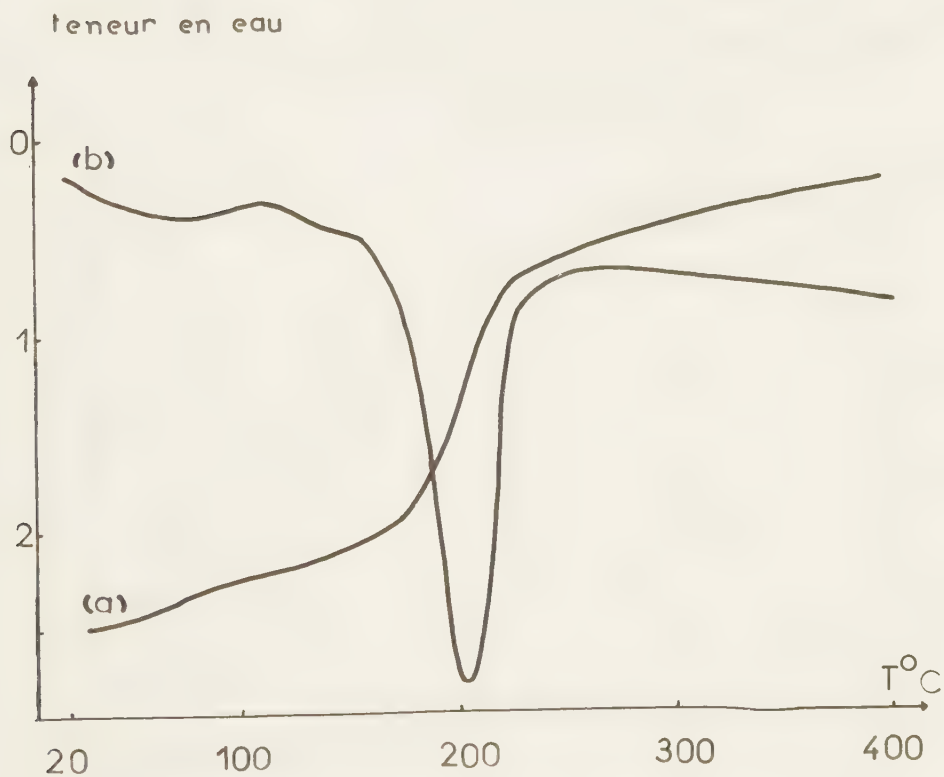
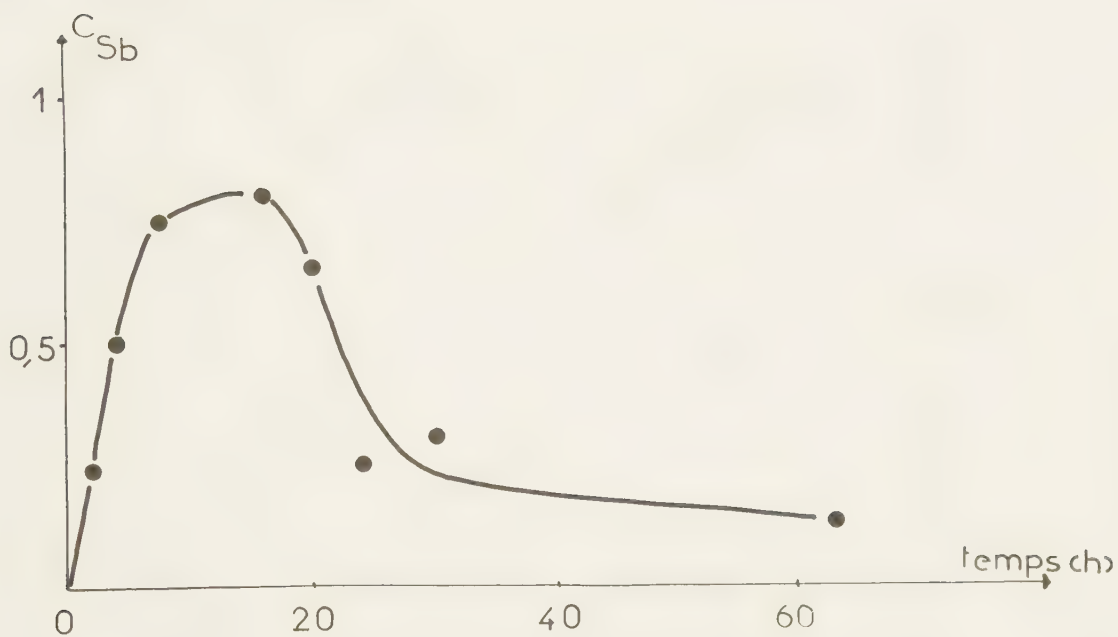


Fig.6 Analyse Thermogravimétrique (a)
et Analyse Thermique Différentielle (b)
de $K_3SbO_3 \cdot 2,2H_2O$

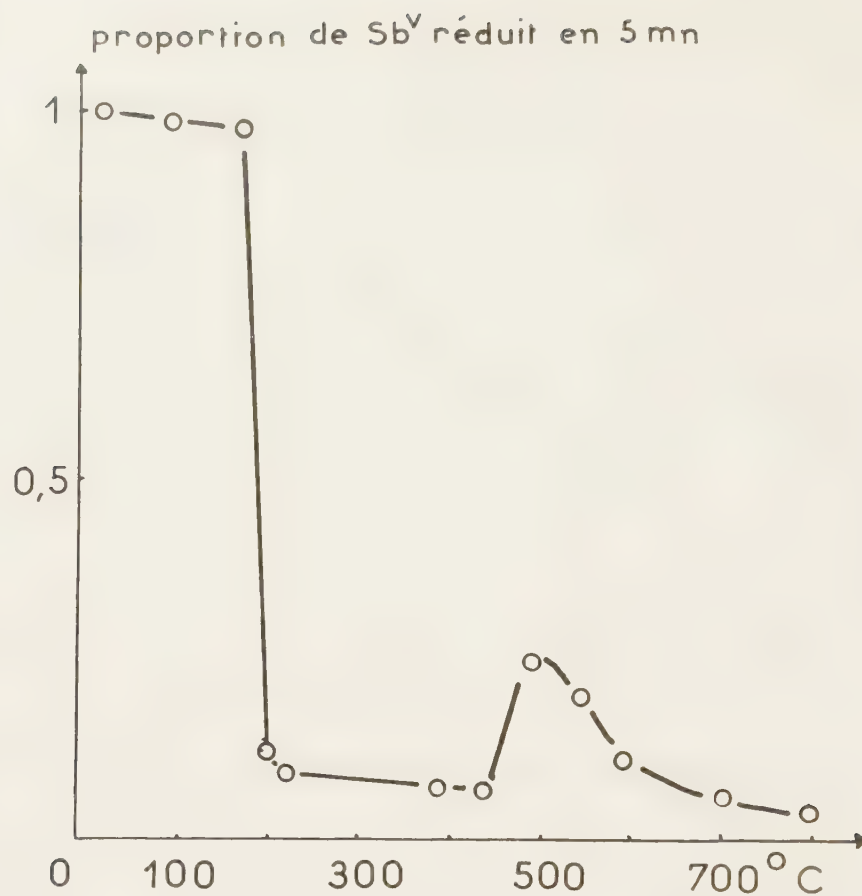


Fig. 7 . $\text{KSbO}_3 \cdot 2,2\text{H}_2\text{O}$ chauffé
Réactivité chimique

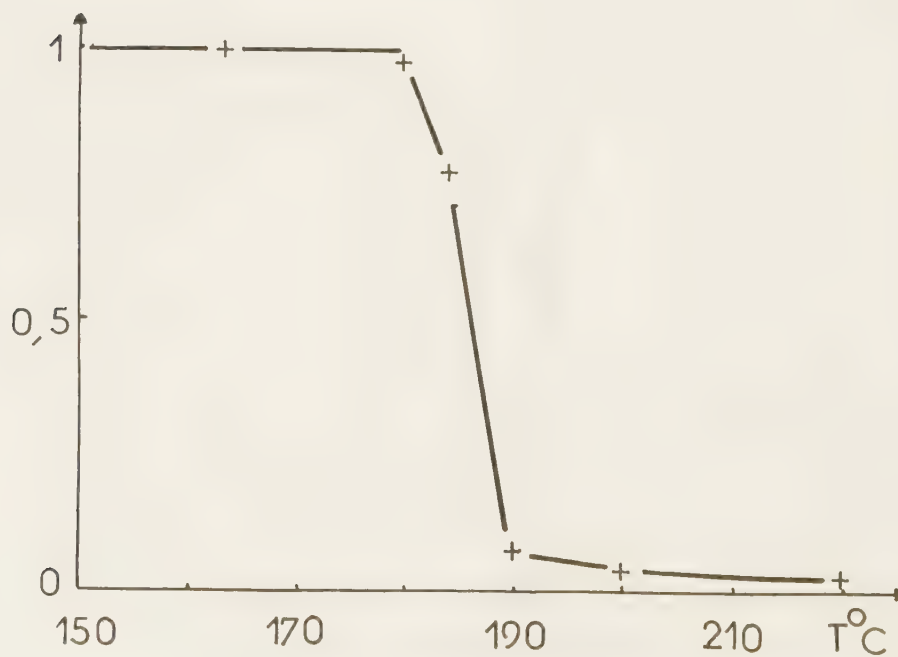


Fig. 8 Proportion d'espèce cristallisée
 $\text{KSbO}_3 \cdot 2,2\text{H}_2\text{O}$ chauffé

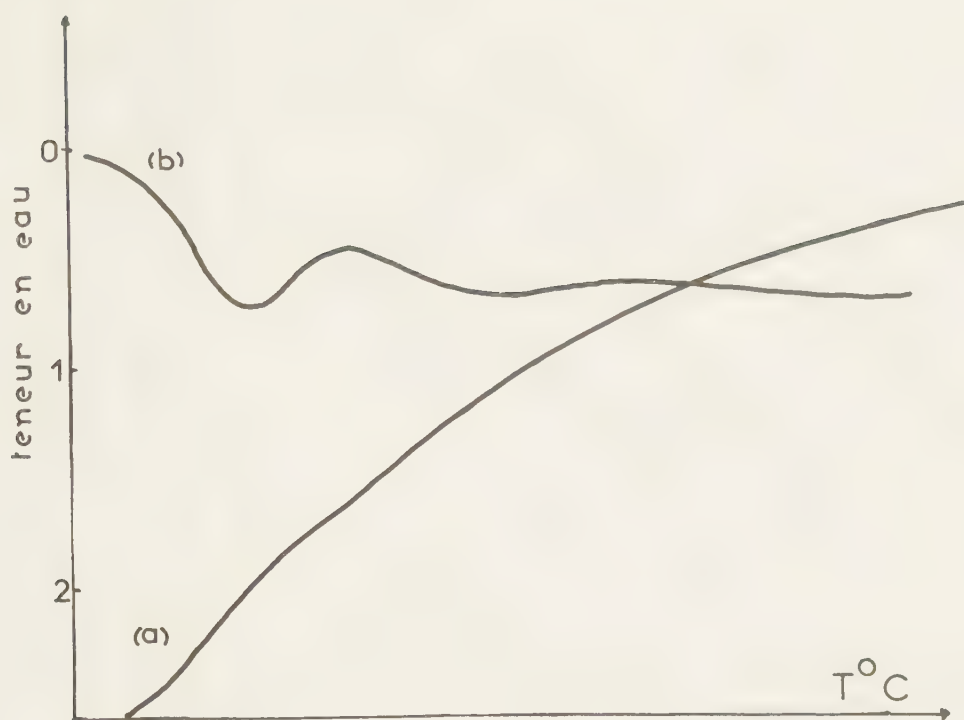


Fig. 9 . Analyse thermogravimétrique (a) et
Analyse thermique différentielle (b) de
l'antimoniate de potassium amorphe

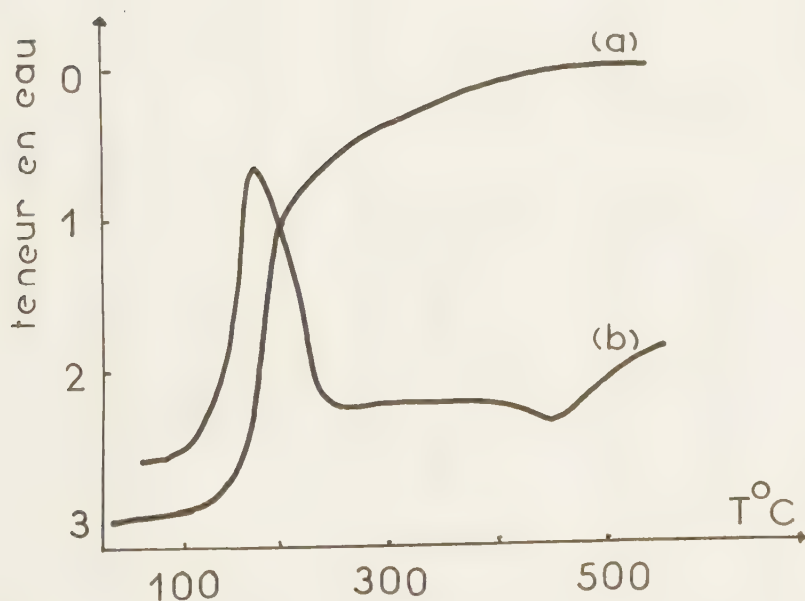


Fig.10 Analyse Thermogravimétrique (a)
et Analyse Thermique Différentielle (b)
de NaSb(OH)_6



Fig.11 Spectres de Rayons X des antimonates de Sodium chauffés.



Fig. 12. NaSb(OH)_6 . Spectres infrarouges.

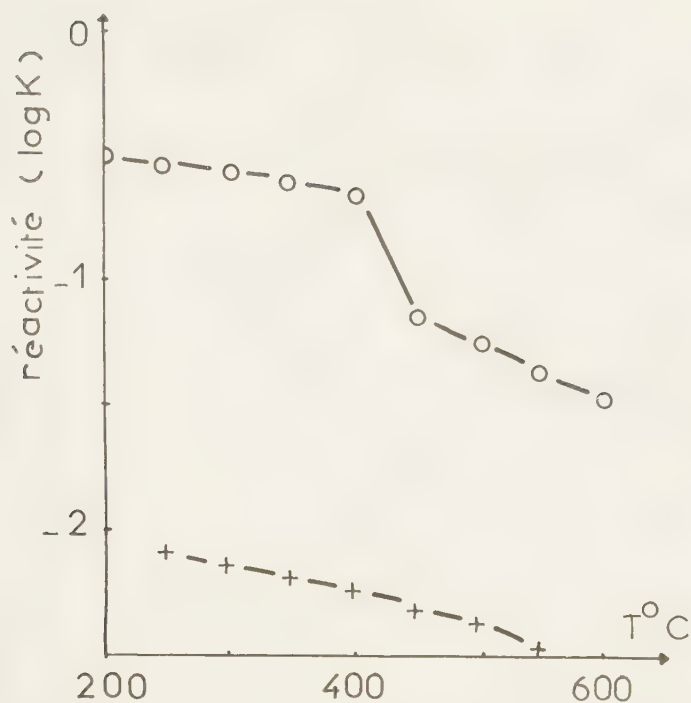


Fig. 13 NaSb(OH)_6 chauffé
Réactivité Chimique
o : espèce labile
+ : espèce inerte

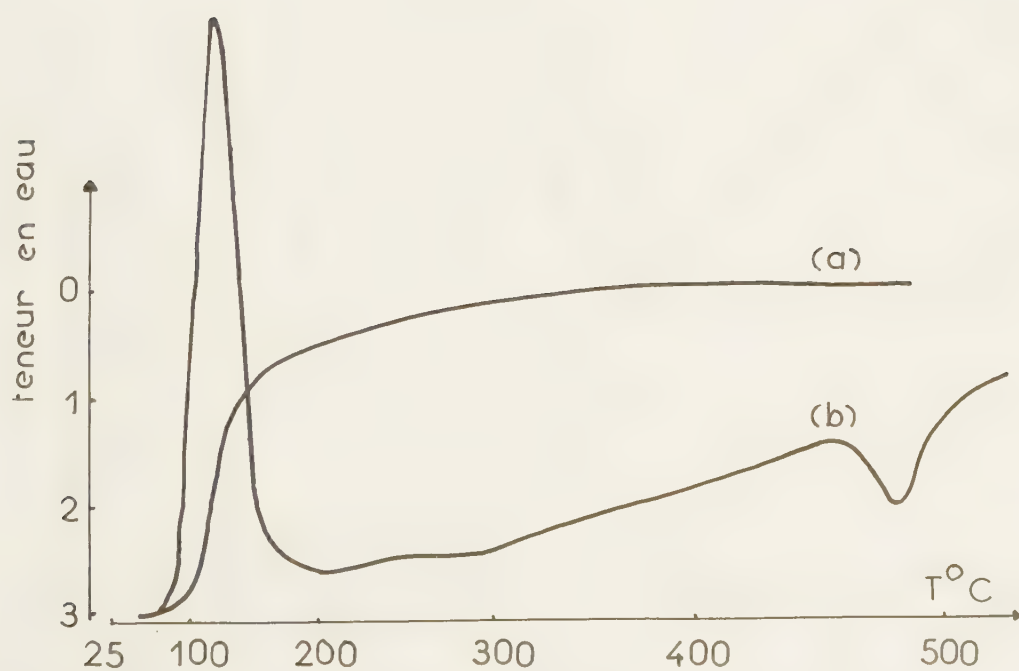


Fig. 14 Analyse Thermogravimétrique (a)
et Analyse Thermique Différentielle (b) de AgSb(OH)_6

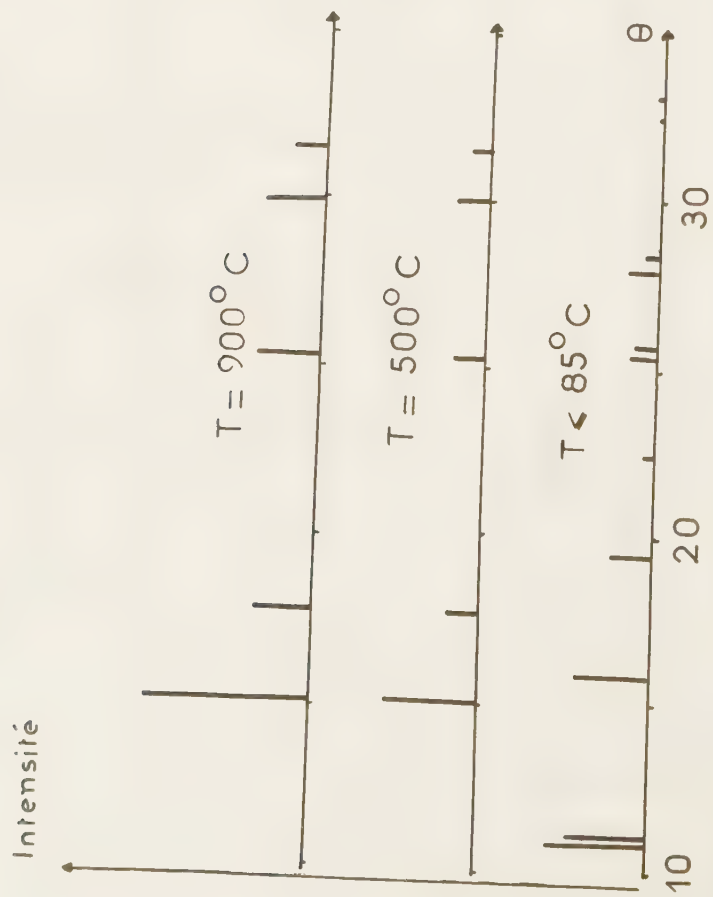


Fig. 15 AgSb(OH)_6 chauffé
Spectres de rayons X

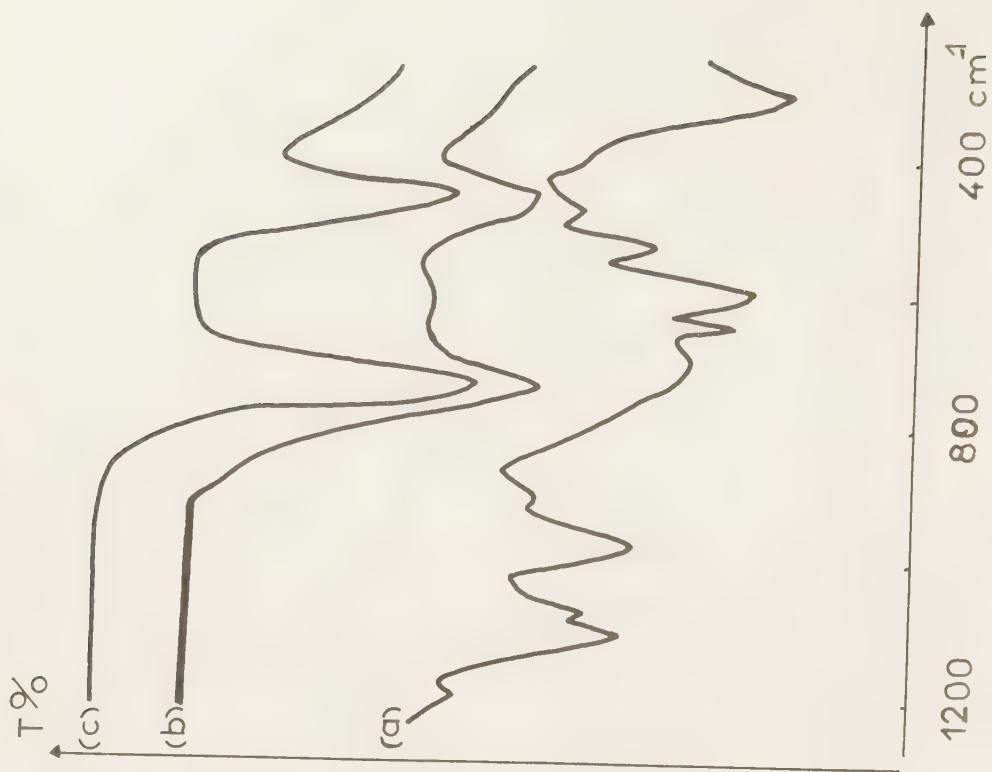


Fig. 16 AgSb(OH)_6 . Spectres infrarouges,
(a) : $T < 85^\circ\text{C}$
(b) : $T = 500^\circ\text{C}$
(c) : $T = 900^\circ\text{C}$

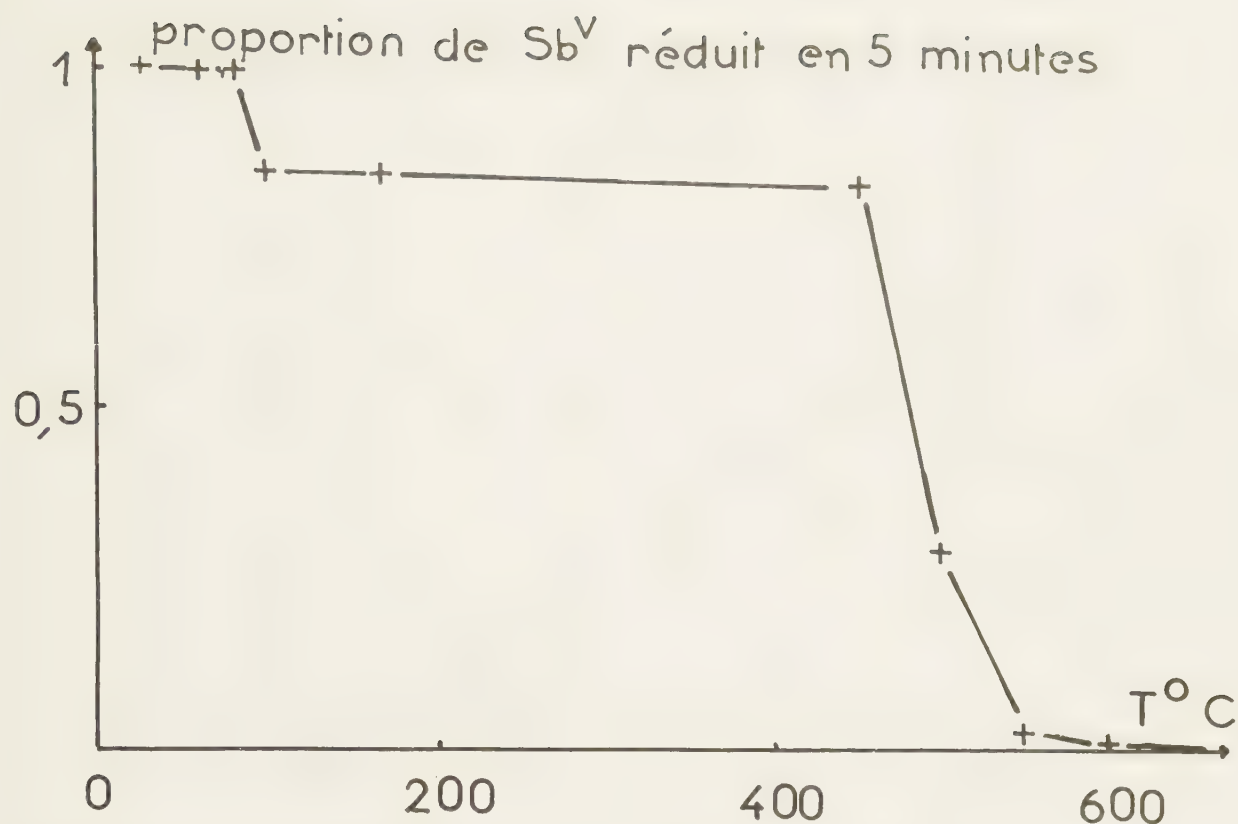


Fig.17 $\text{AgSb}(\text{OH})_6$ chauffé - Réactivité Chimique

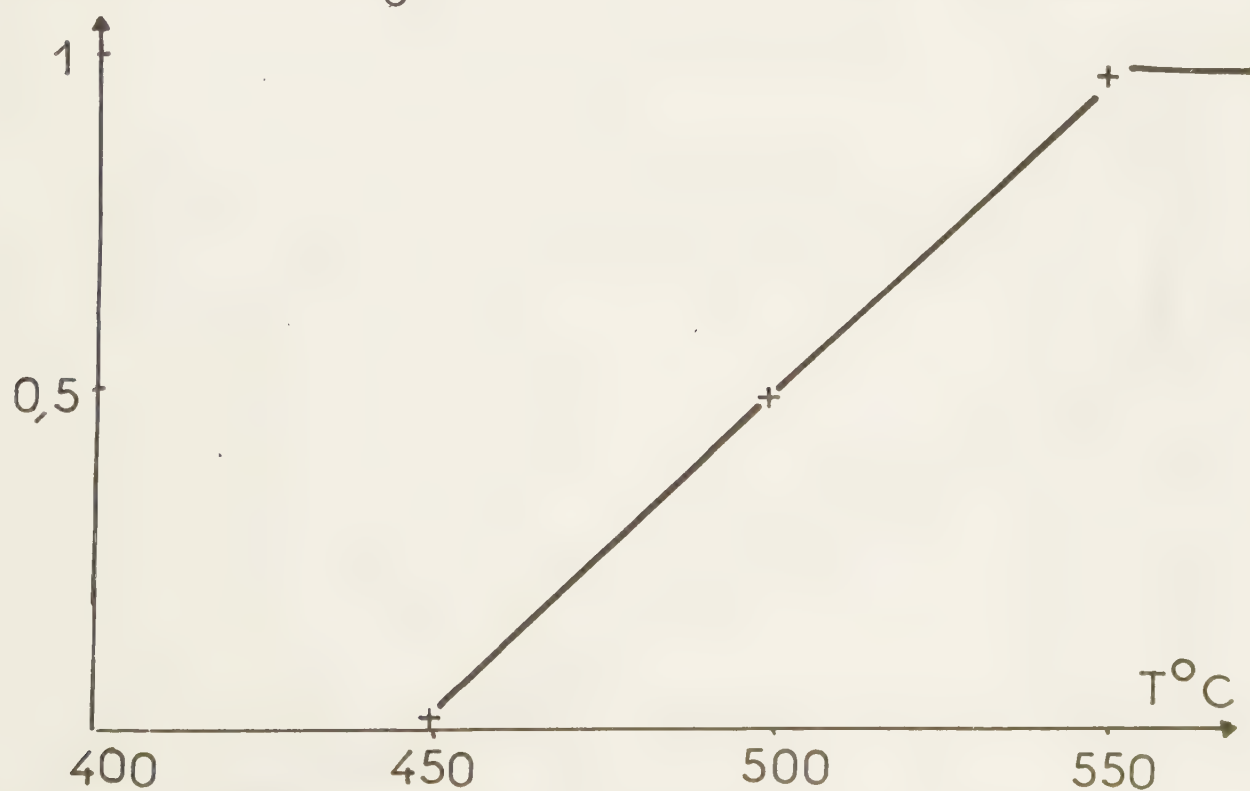


Fig.18 Proportion de AgSbO_3 pyrochlore

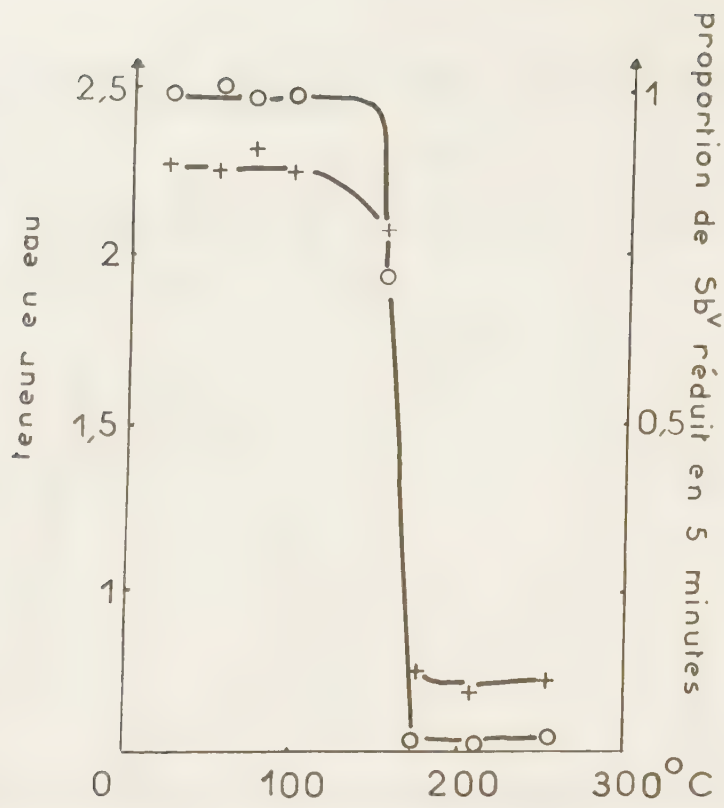


Fig.19. KSb(OH)_6 Chauffé sous pression de vapeur d'eau

O : composition
+ : réactivité chimique

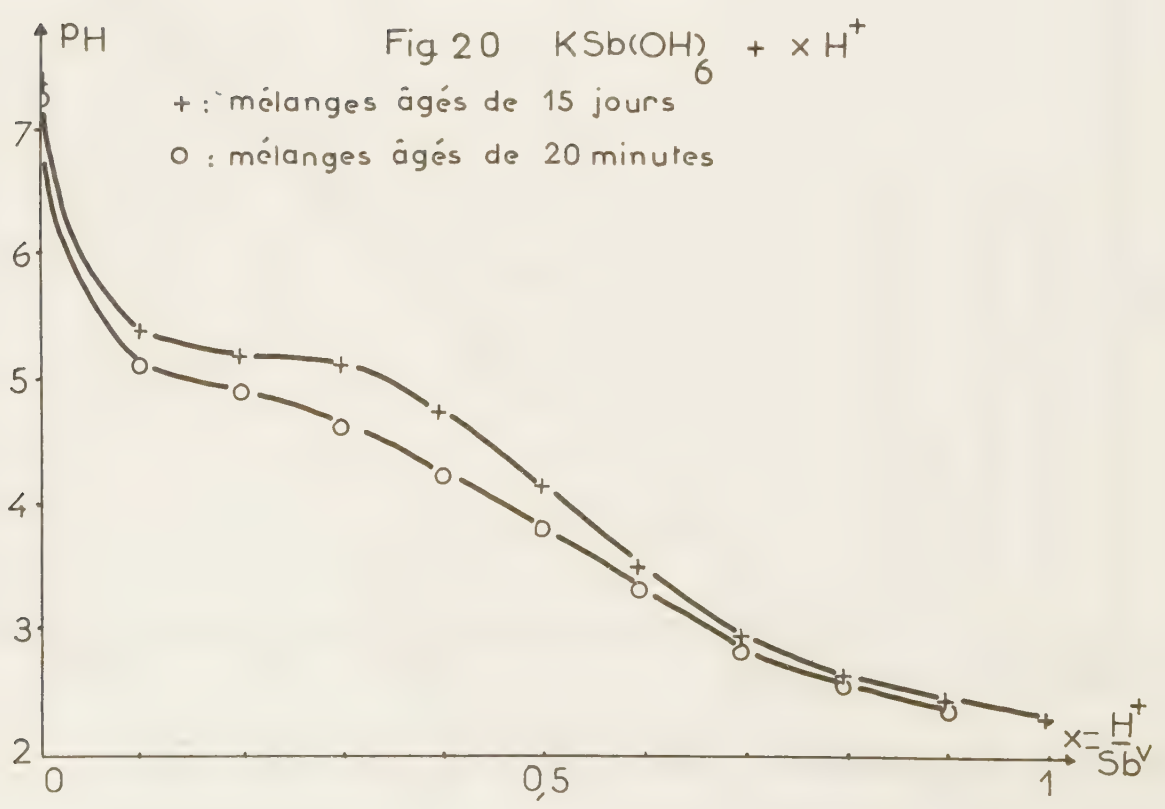


Fig 20 $\text{KSb(OH)}_6 + x \text{H}^+$

+ : mélanges âgés de 15 jours
O : mélanges âgés de 20 minutes

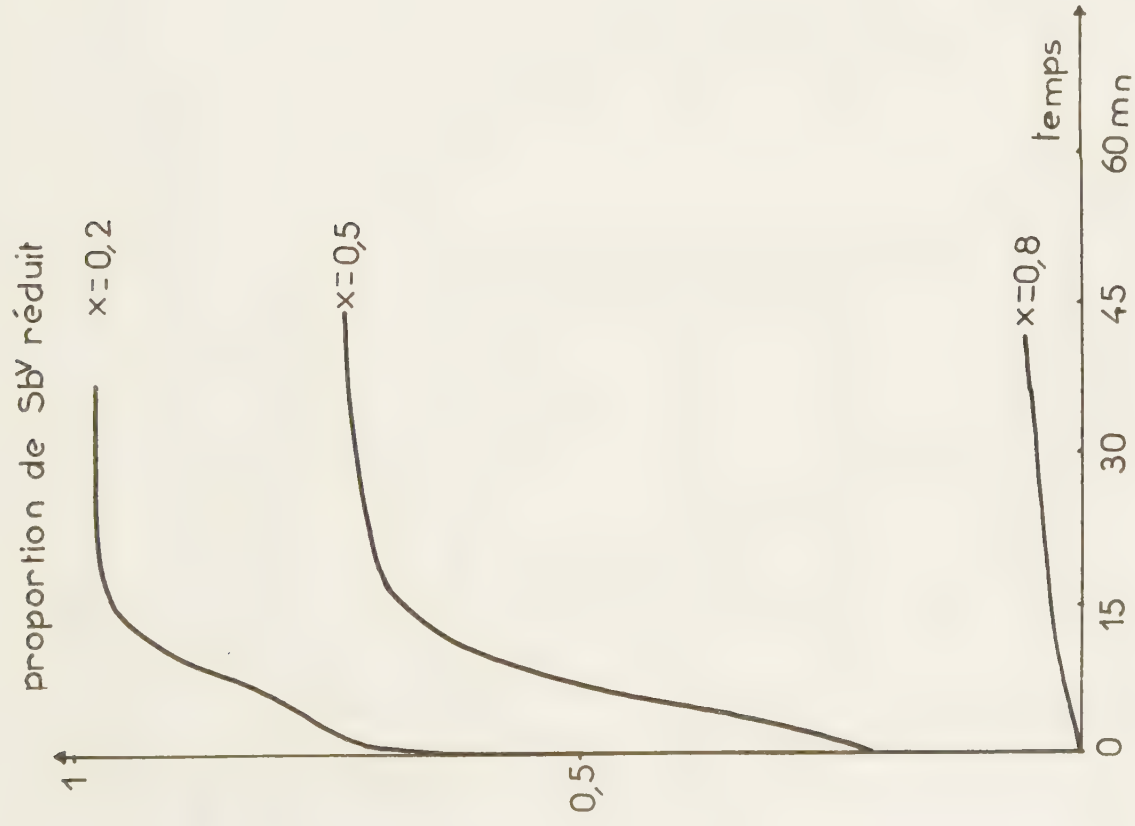
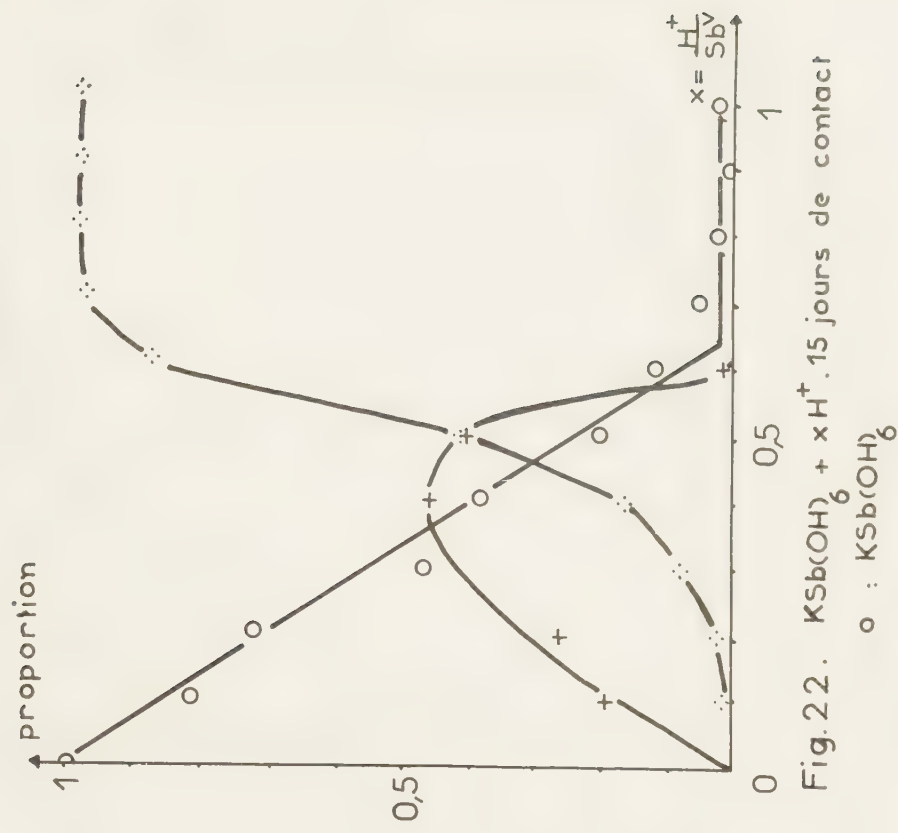


Fig. 21 $K_2Sb(OH)_6 + x H^+$. Cinétiques iodométriques.
Mélanges âgés de 15 jours



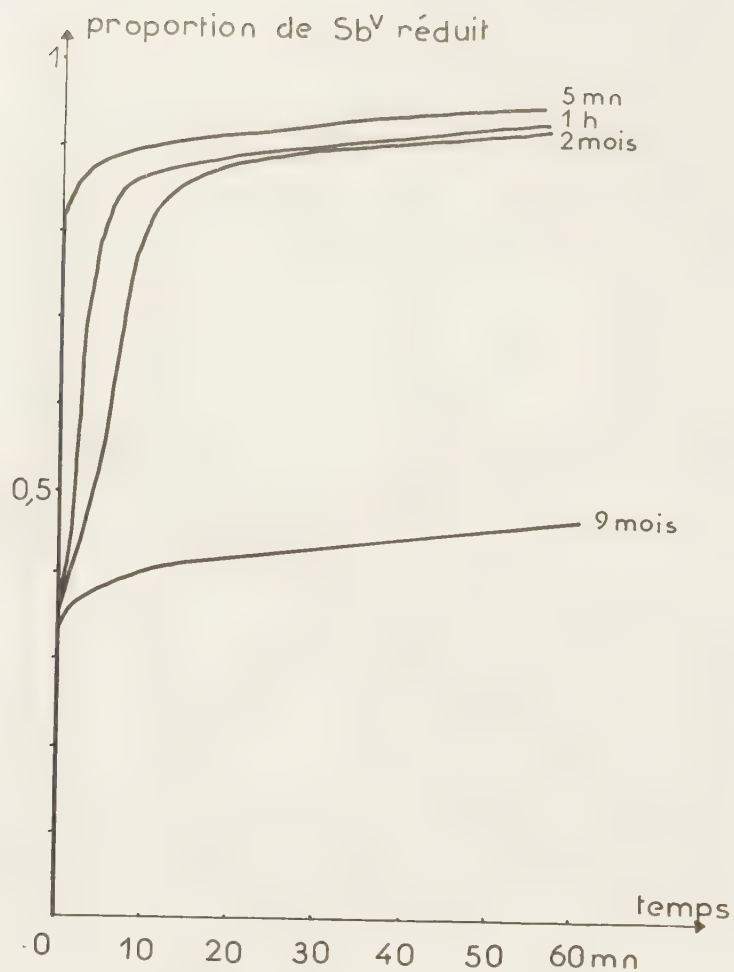


Fig. 23. $\text{KSb(OH)}_6 + 0,4 \text{ H}^+$. Cinétiques iodométriques après contacts variables

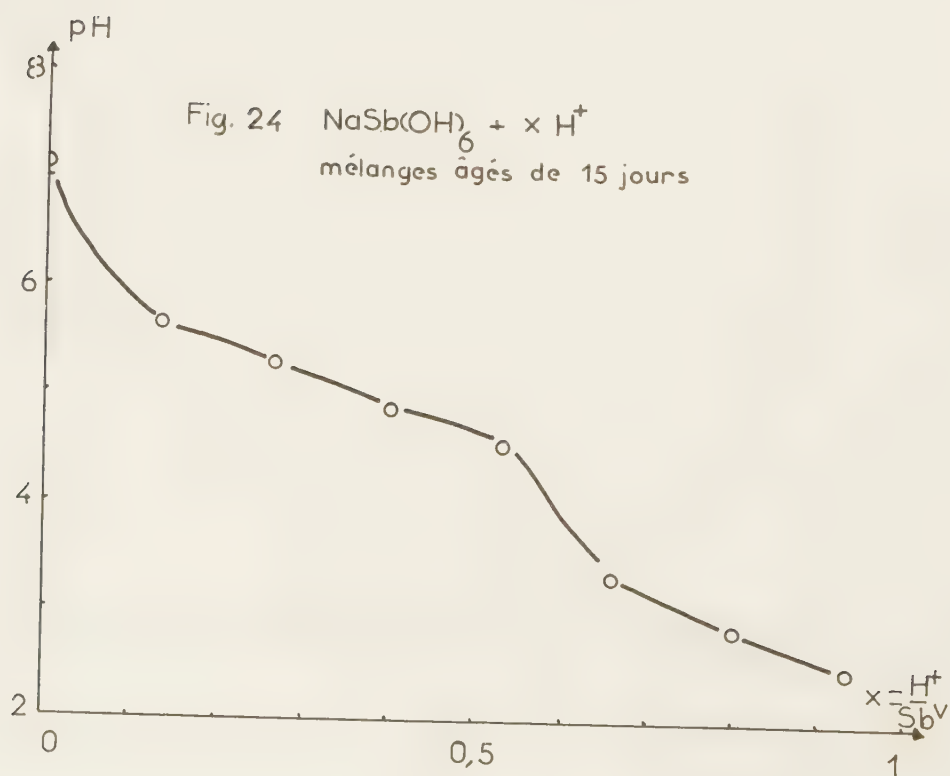
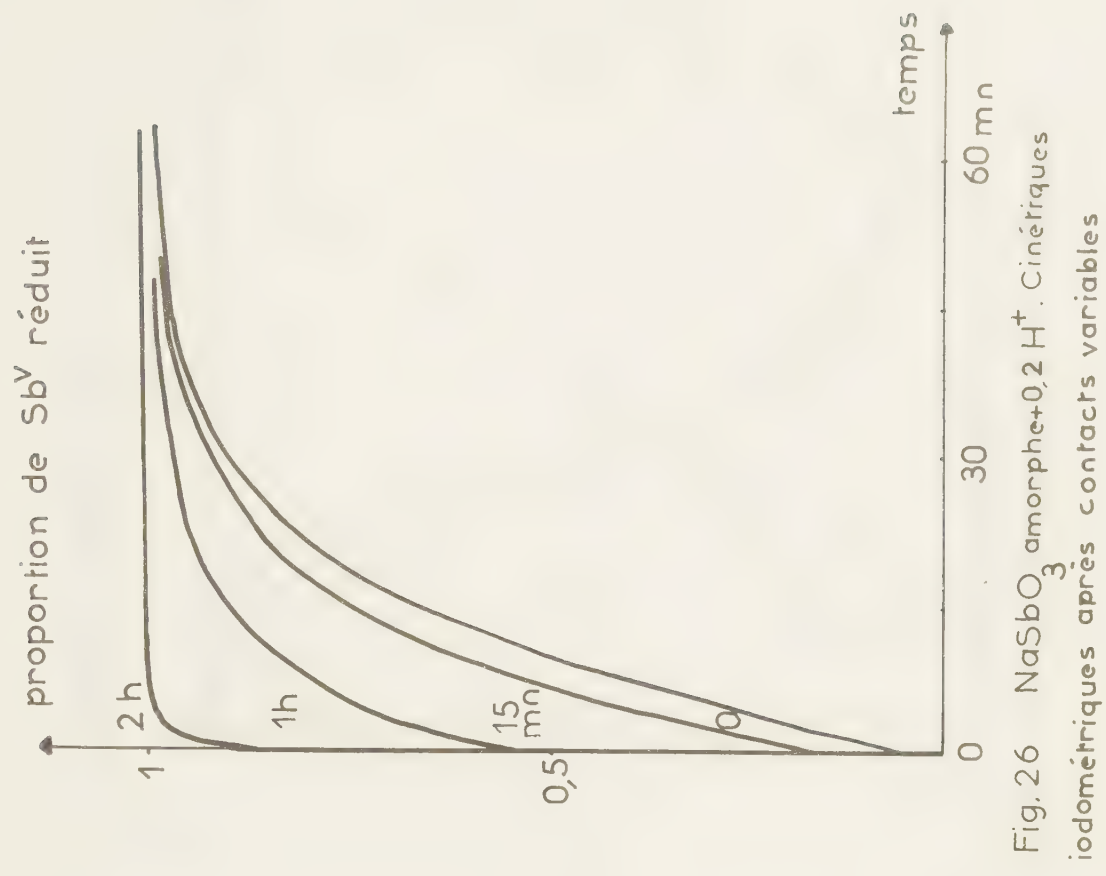
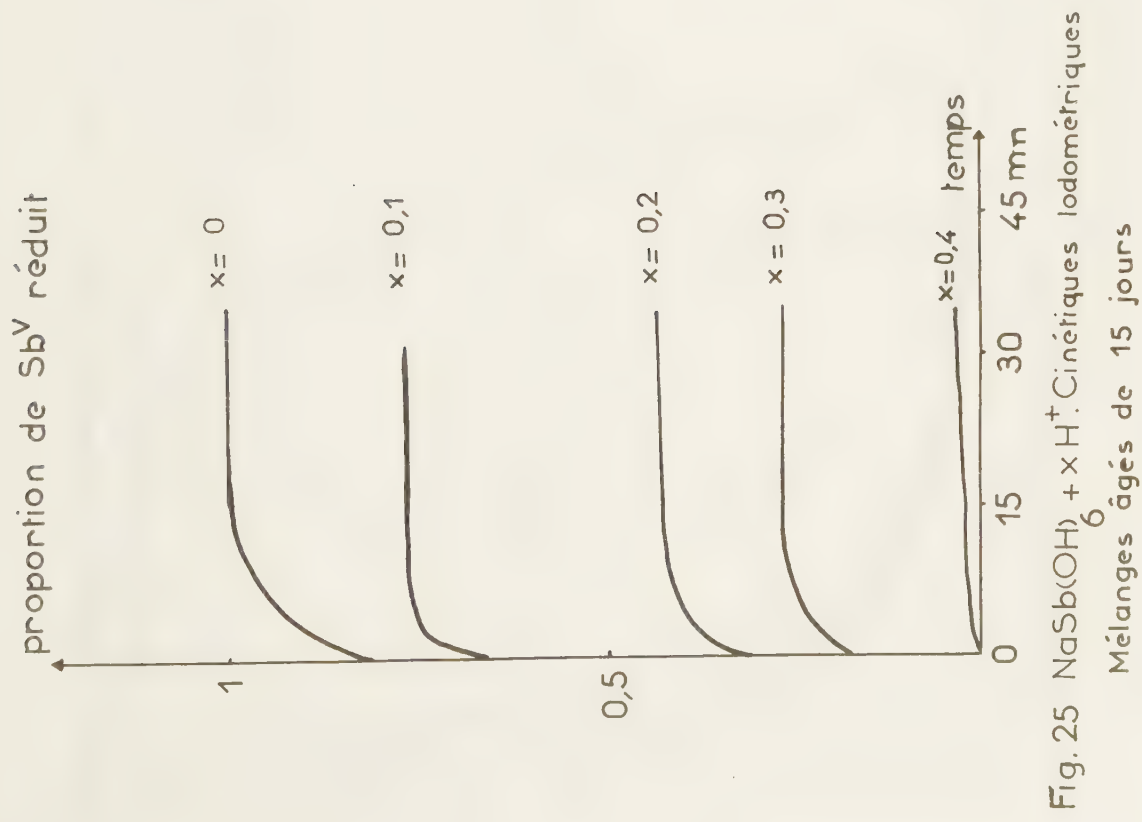


Fig. 24 $\text{NaSb(OH)}_6 + x \text{ H}^+$
mélanges âgés de 15 jours



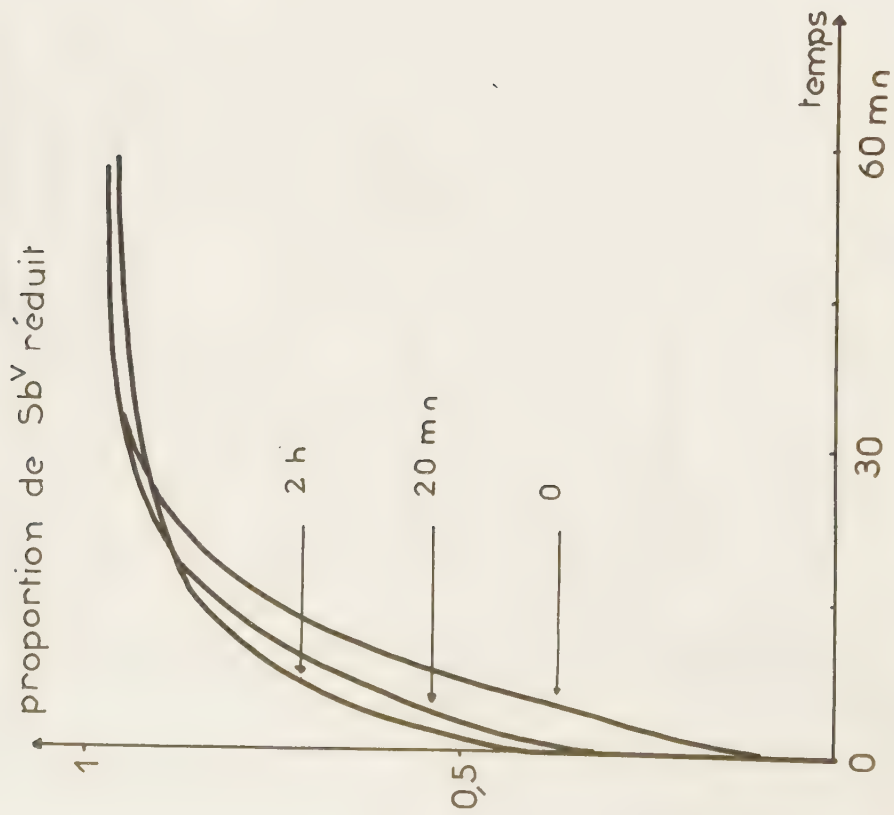


Fig. 27 $NaSbO_3$ amorphe + $0,6H^+$.
Cinétiques iodométriques après contacts variables

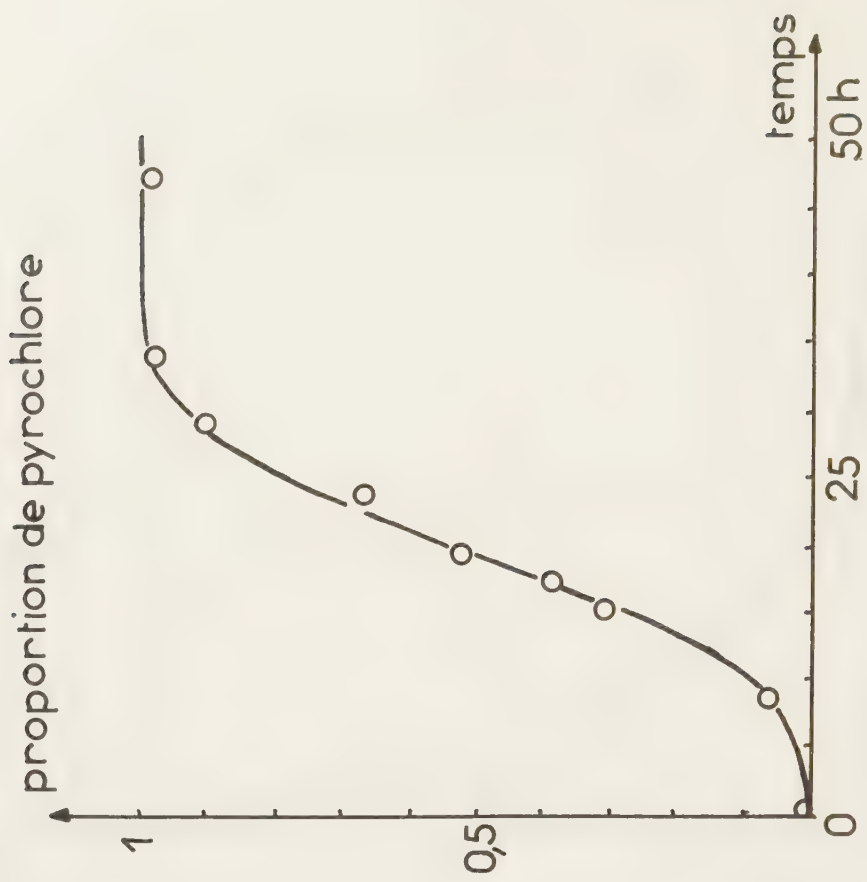


Fig. 28 $AgSb(OH)_6 + 0,1H^+$

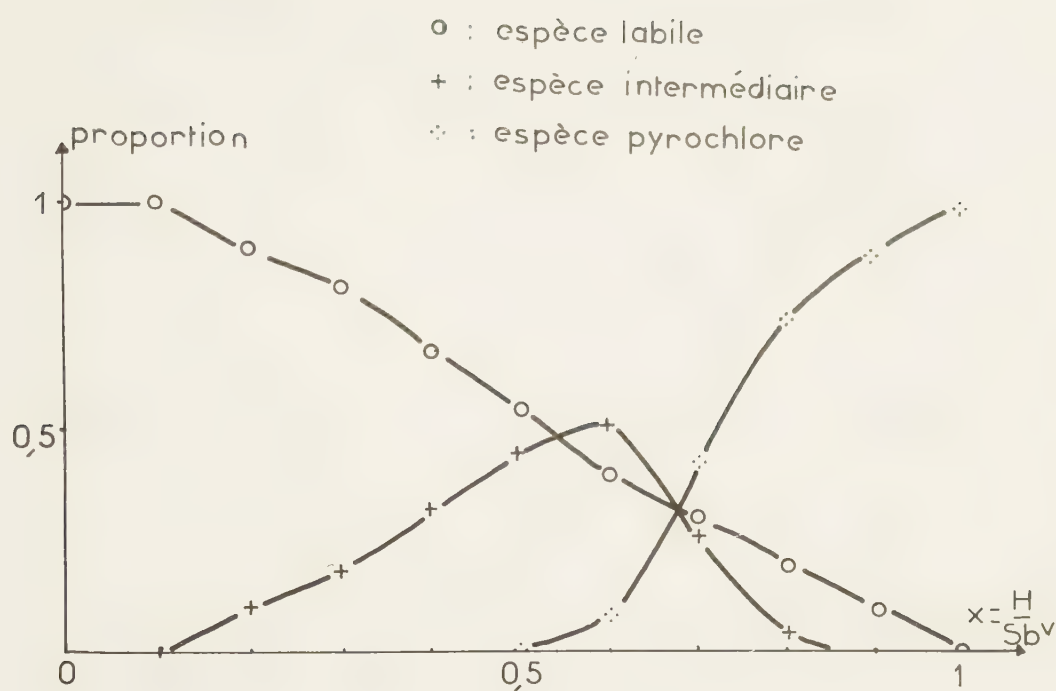


Fig.29 $N(CH_3)_3Sb(OH)_6 + xH^+$ 2 mois de contact

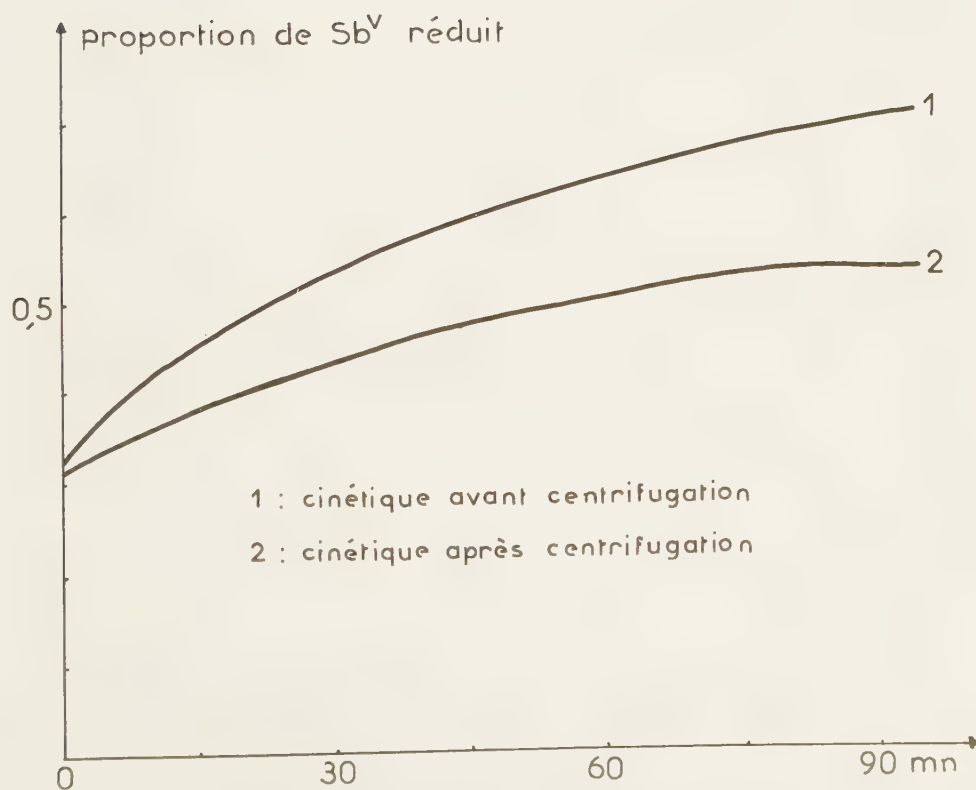


Fig.30 $N(CH_3)_3Sb(OH)_6 + 0,7 H^+$. Cinétiques iodométriques

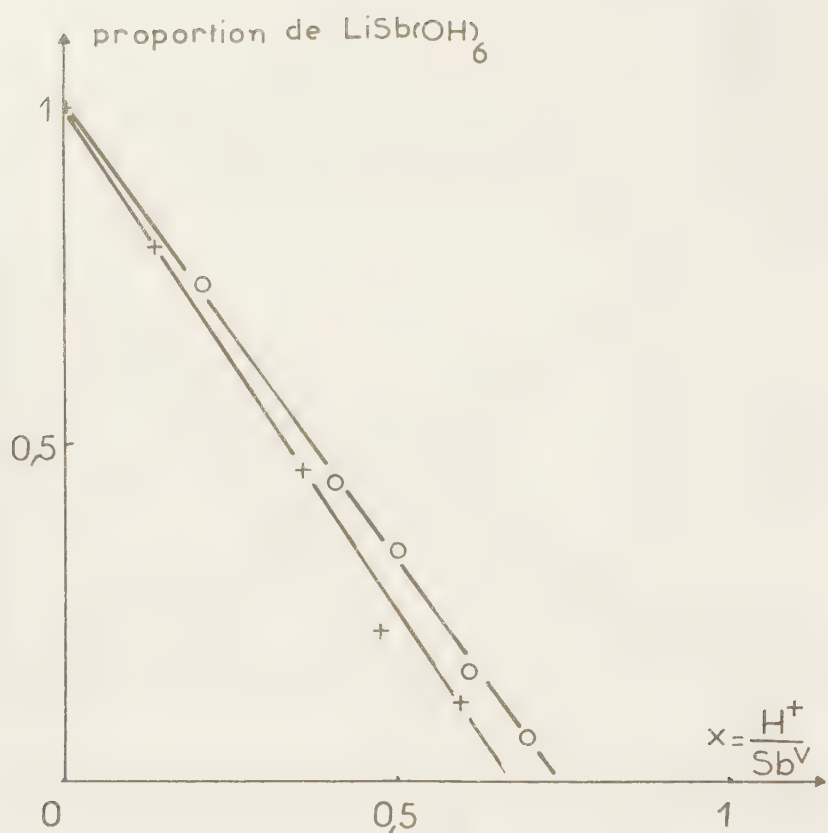


Fig. 31. + : $\text{LiSb(OH)}_6 + x \text{H}^+$ - 9 mois de contact
o : $\text{HSbO}_3 + \text{LiOH}$ - 2 mois de contact

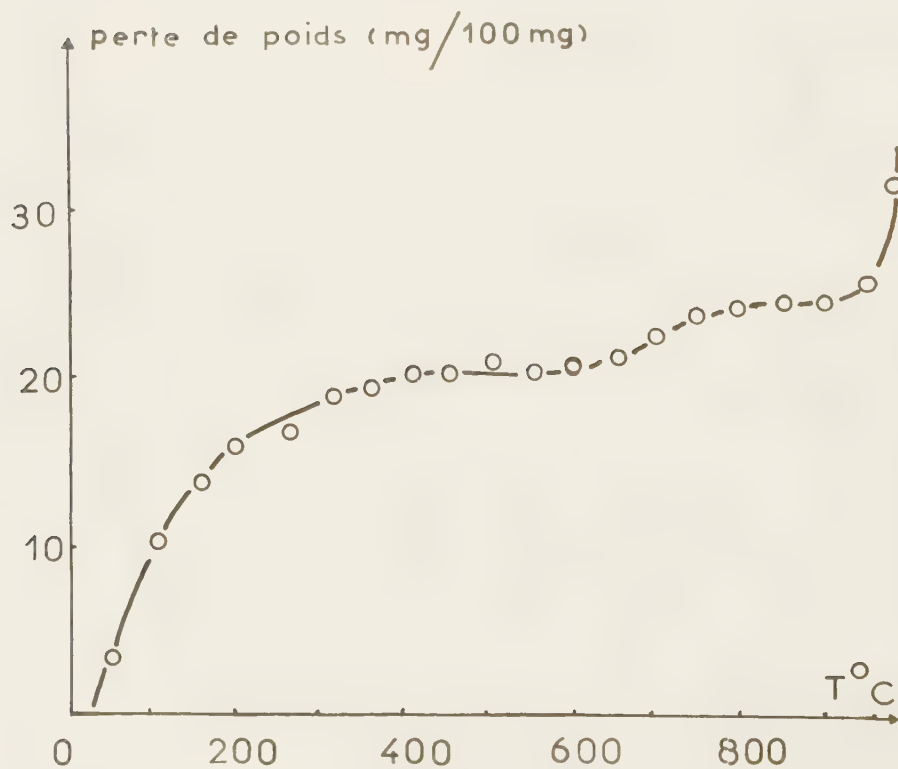


Fig. 32. Acide antimonique α
Analyse thermogravimétrique

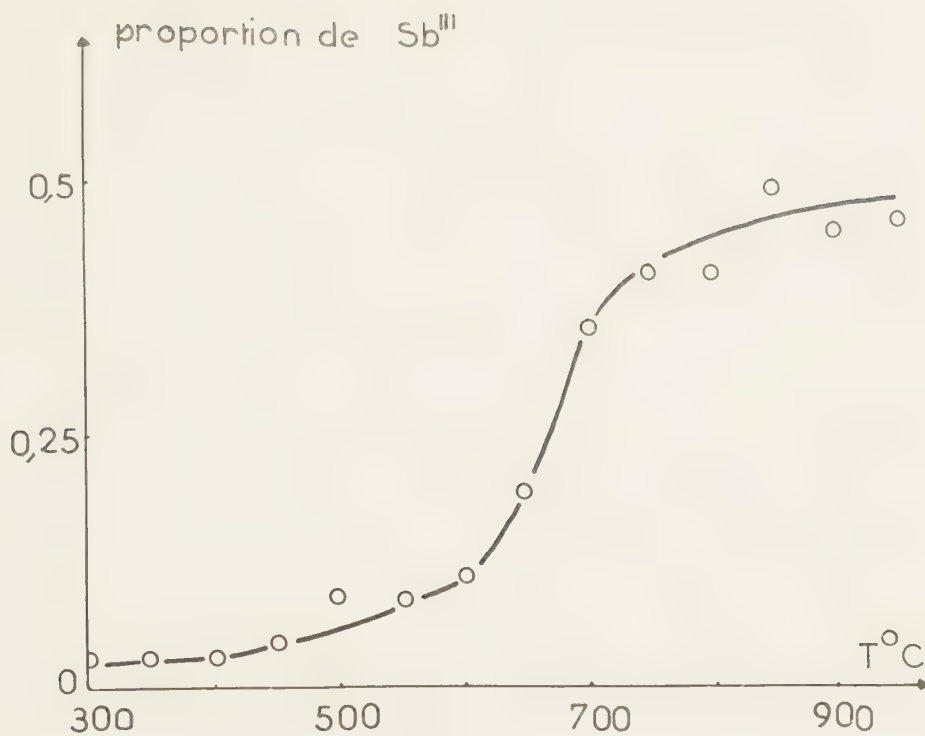


Fig. 33 Acide antimonique amorphe chauffé

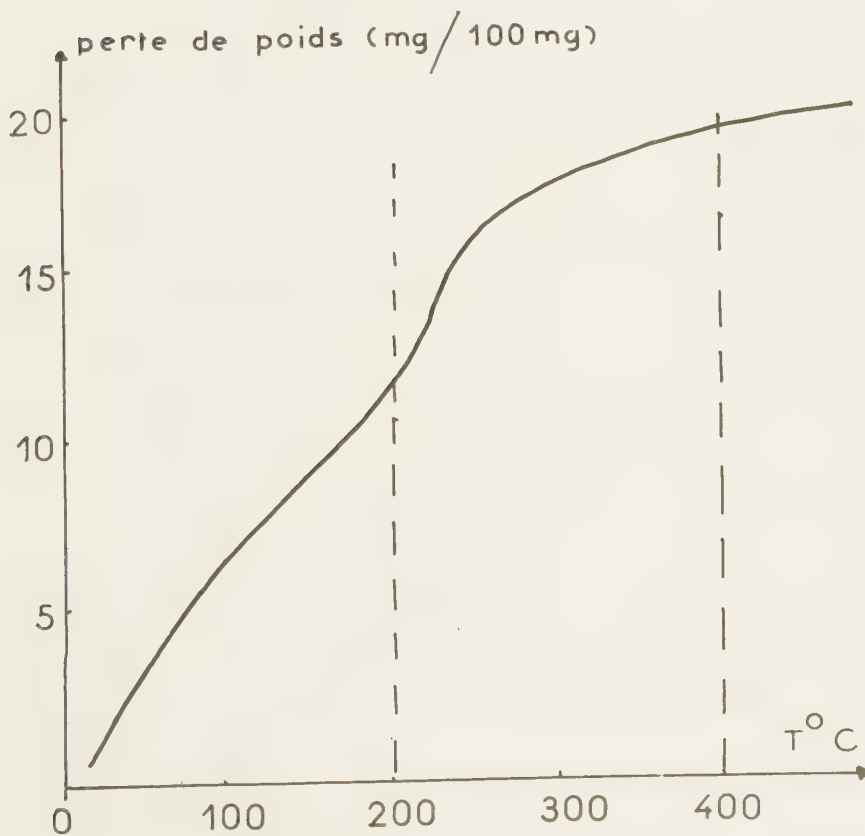


Fig. 34. Acide antimonique β
Analyse thermogravimétrique

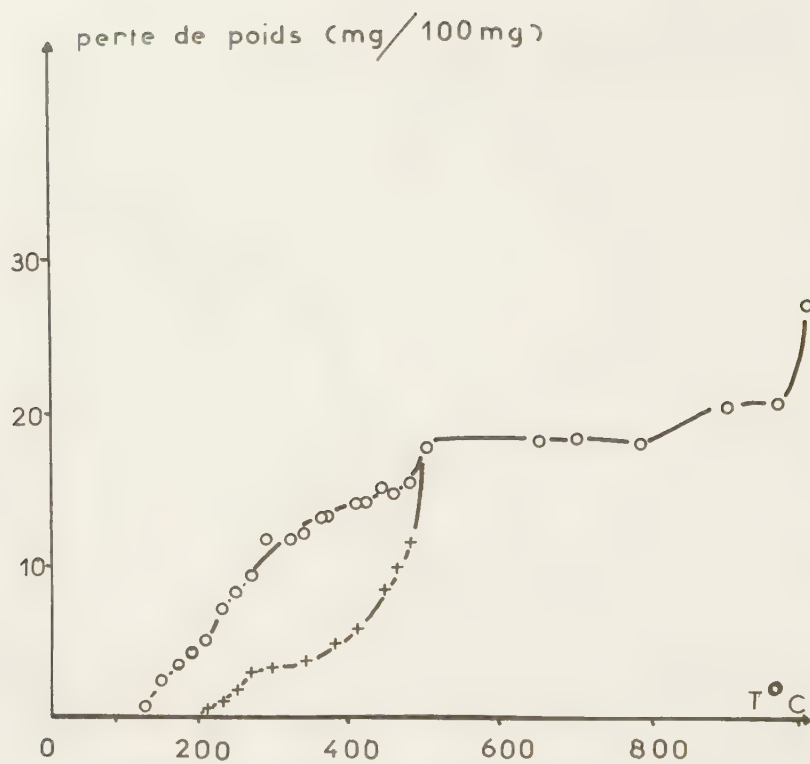


Fig. 35 . Acide antimonique β chauffé

o: A T G

+: 2 mois de réhydratation

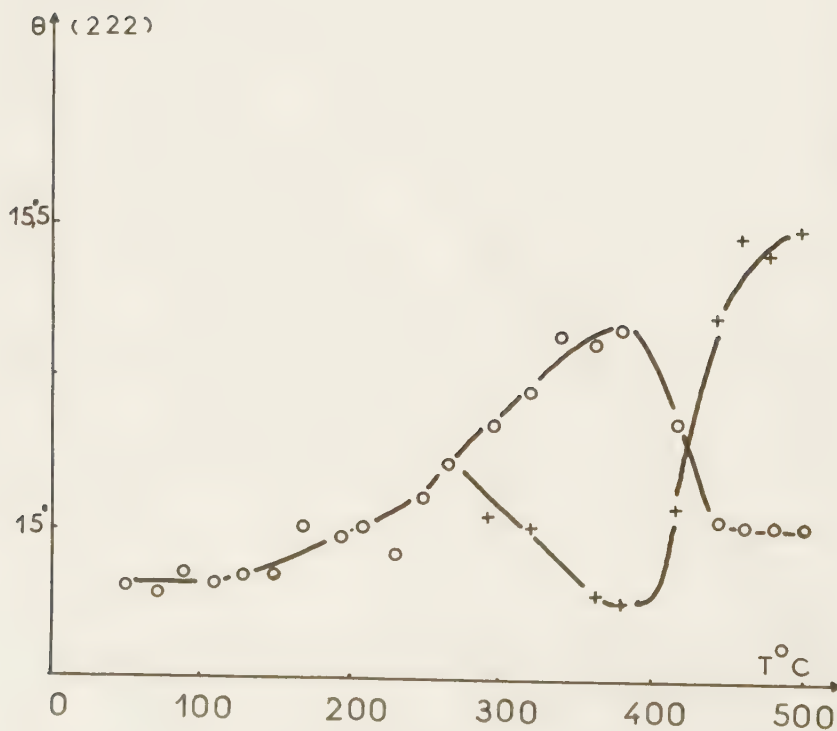


Fig. 36 . Acide antimonique β chauffé

Intensité (+) et position (o) des raies de diffraction

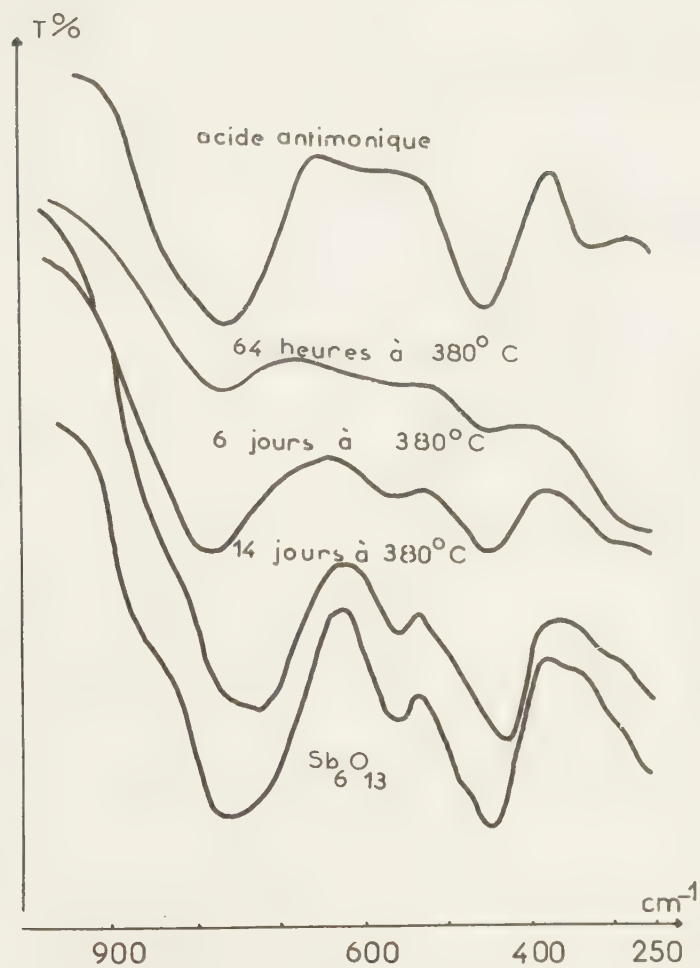


Fig. 37 Acide antimonique cristallisé, chauffé à 380° C.
Spectres Infrarouges

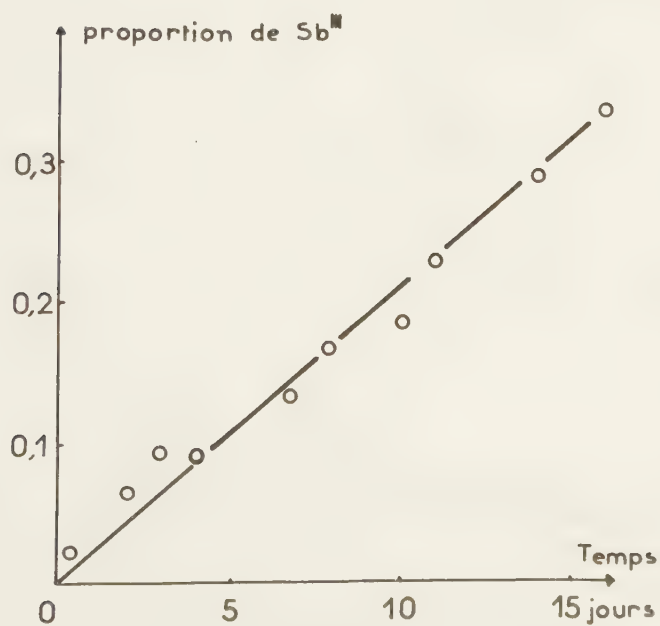


Fig. 38. Acide antimonique β chauffé à 380° C

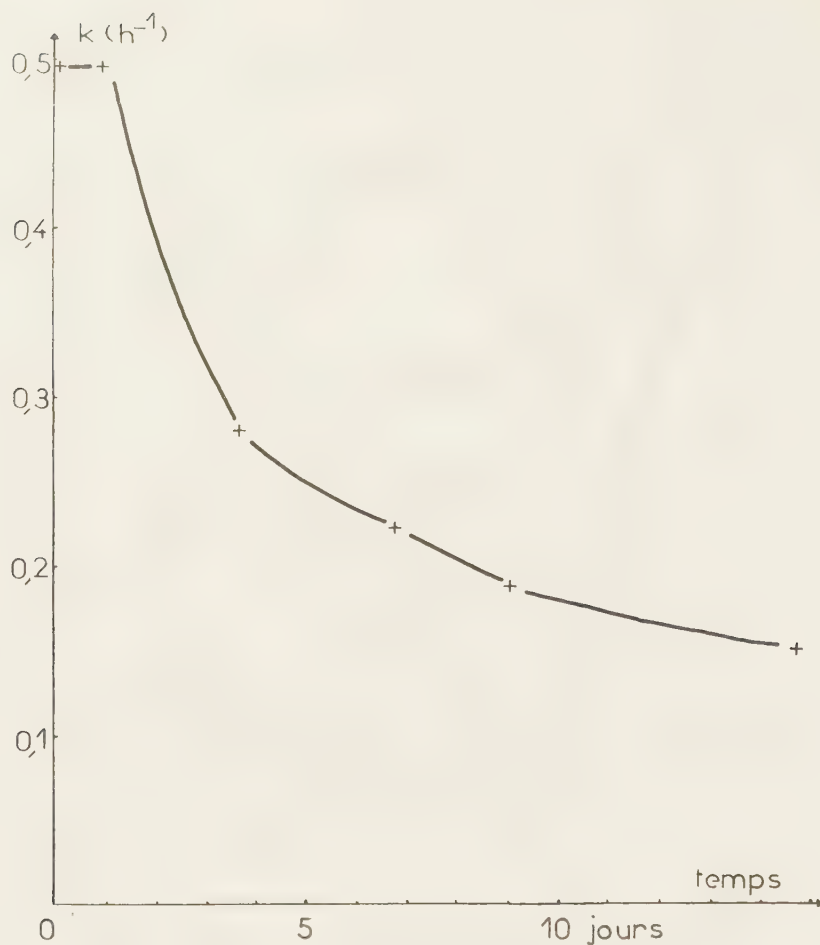


Fig. 39 Acide antimonique cristallisé chauffé à $380^{\circ}C$
Réactivité chimique

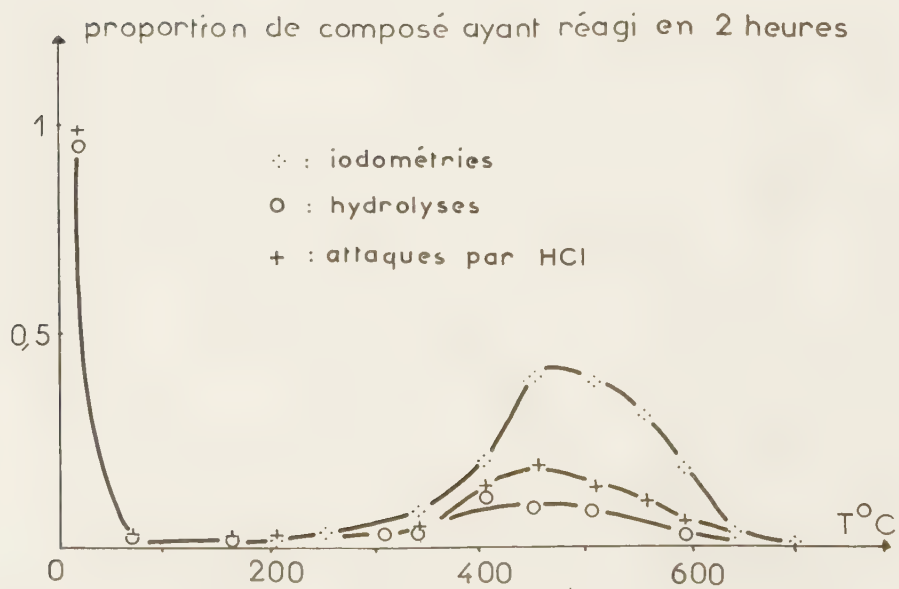


Fig. 40. Acide antimonique amorphe chauffé
Réactivité chimique

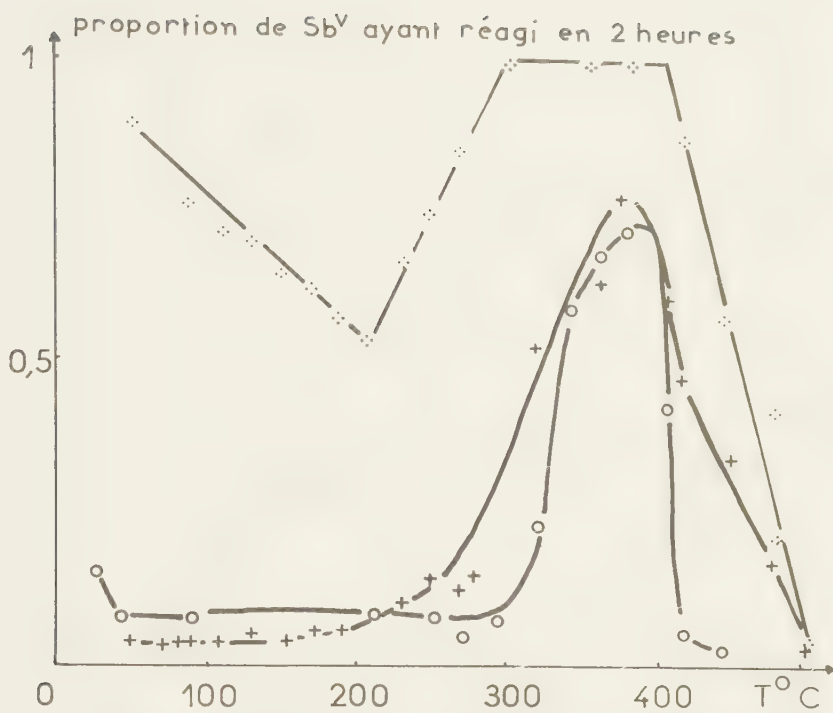


Fig. 41. Acide antimonique β chauffé
Réactivité chimique

- ◇ : Iodométries
- : Hydrolyses
- ⊕ : Attaques par HCl

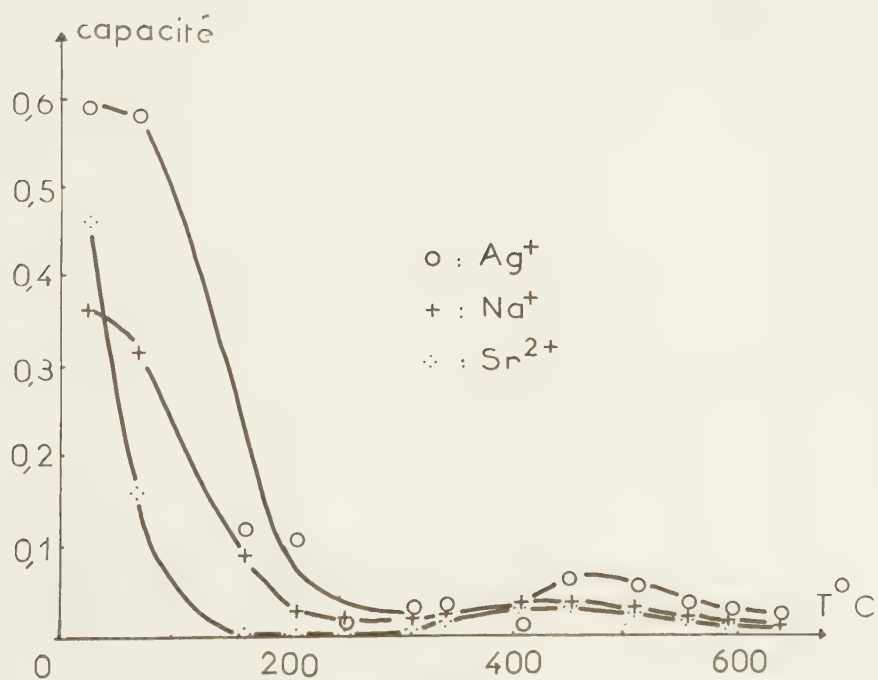


Fig. 42 Acide antimonique amorphe chauffé
Capacités d'échange

- : Ag^+
- ⊕ : Na^+
- ◇ : Sr^{2+}

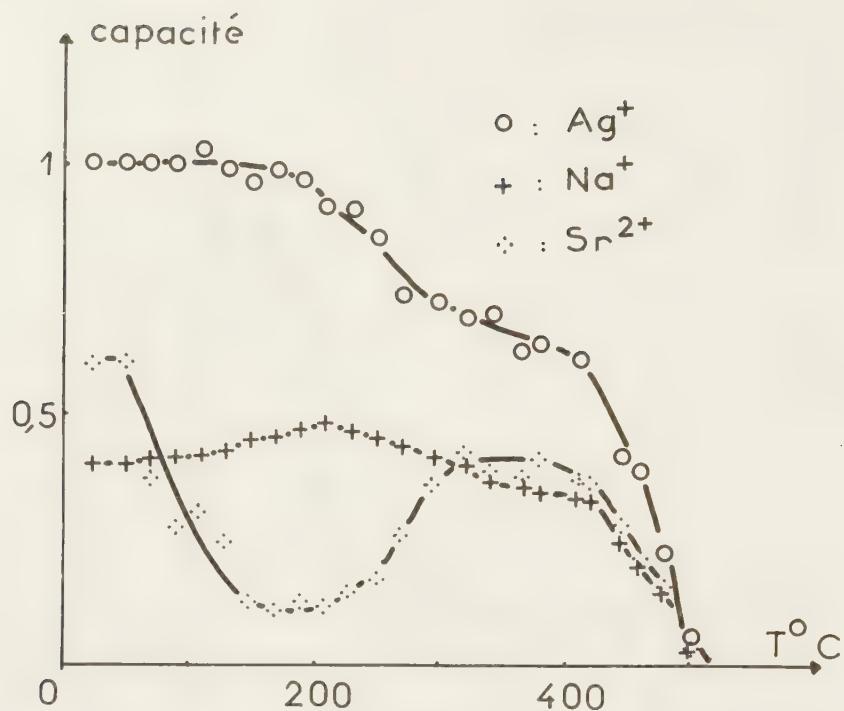


Fig. 43 Acide antimonique cristallisé chauffé
Capacités d'échange

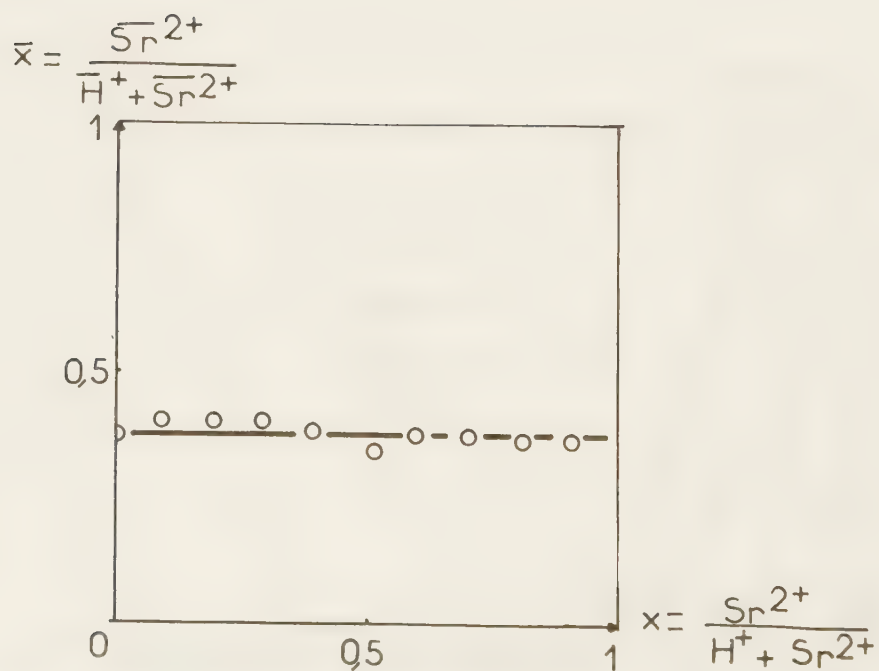


Fig.44 Acide antimonique cristallisé chauffé à 362°C + Sr²⁺
Isotherme d'échange 25° C

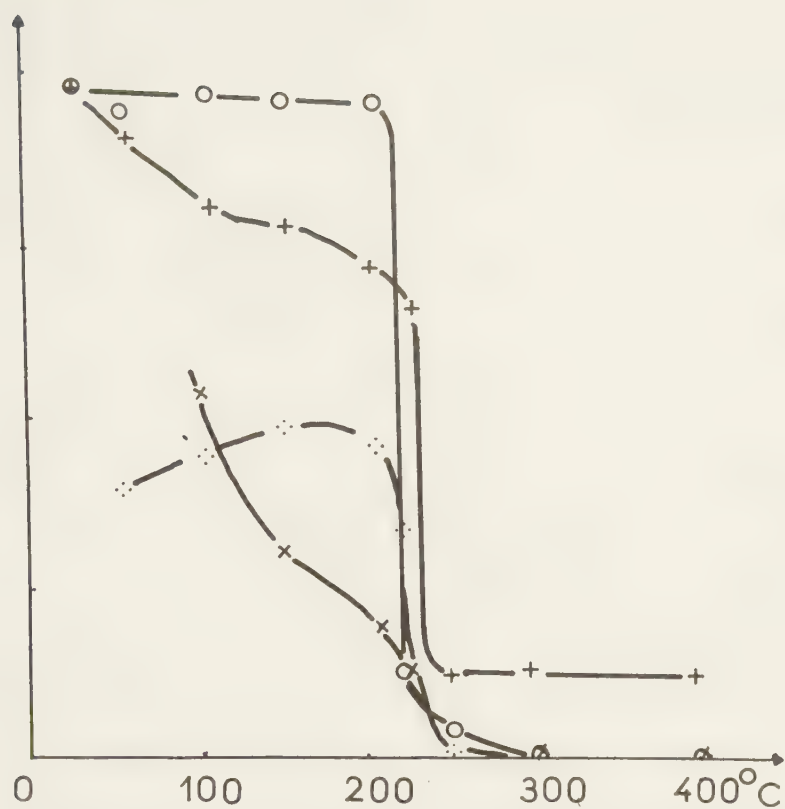


Fig. 45. Acide antimonique chauffé sous pression de vapeur d'eau

+ : composition

x : réactivité chimique

o : capacité d'échange vis_à_vis de Ag^+

• : capacité d'échange vis_à_vis de Na^+

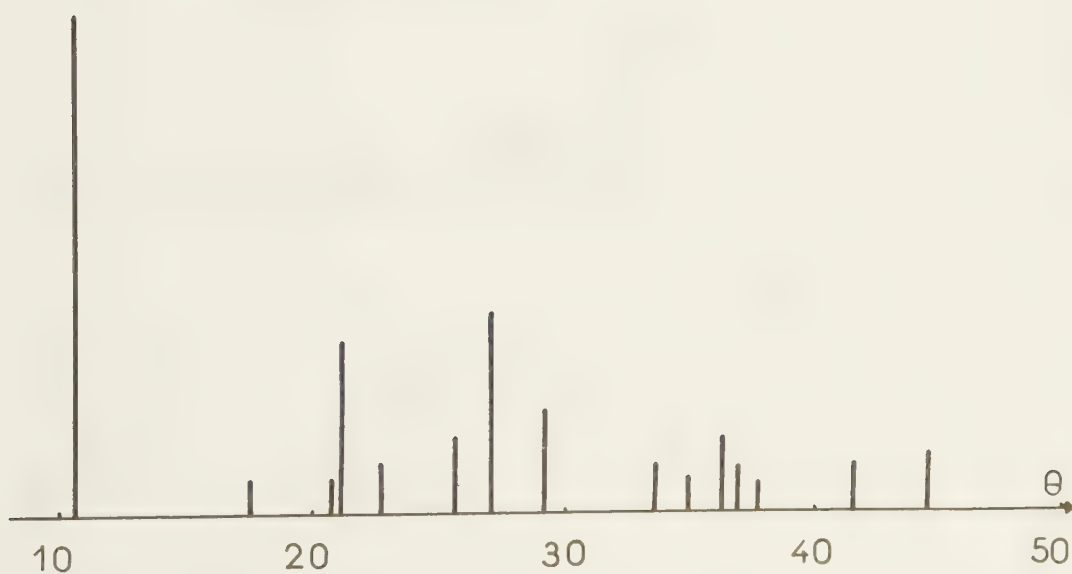


Fig. 46 Spectre de rayons X de $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$

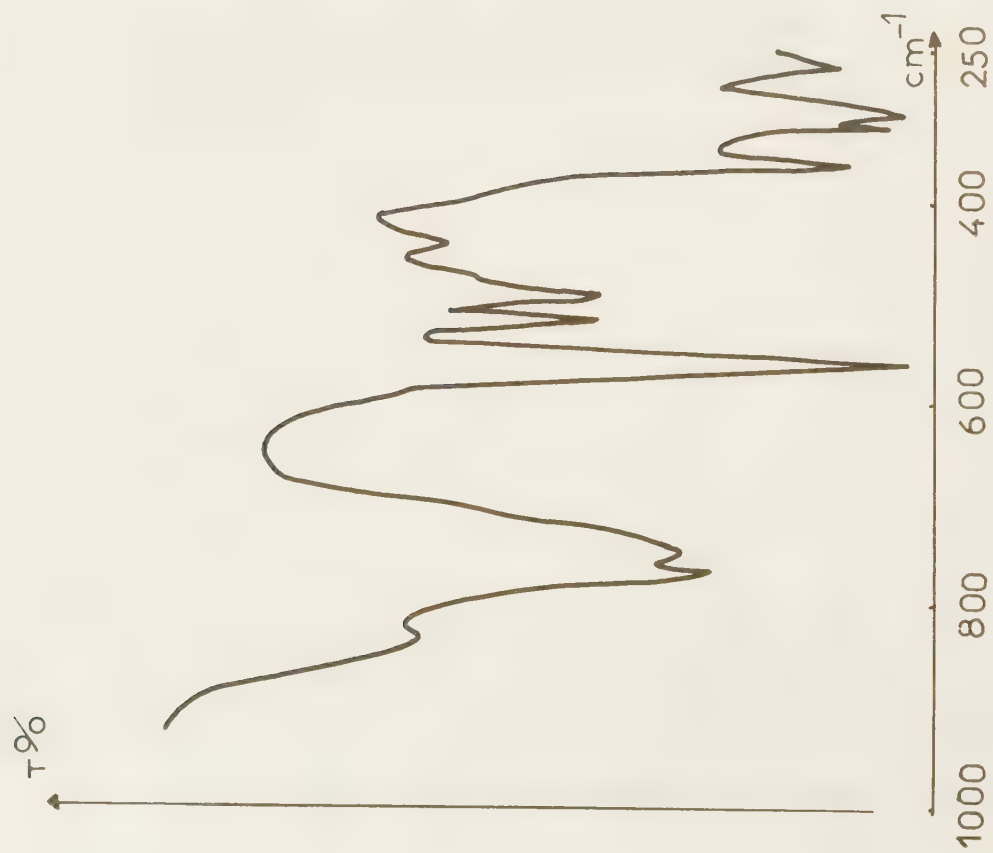


Fig. 47 Spectre infrarouge de $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$

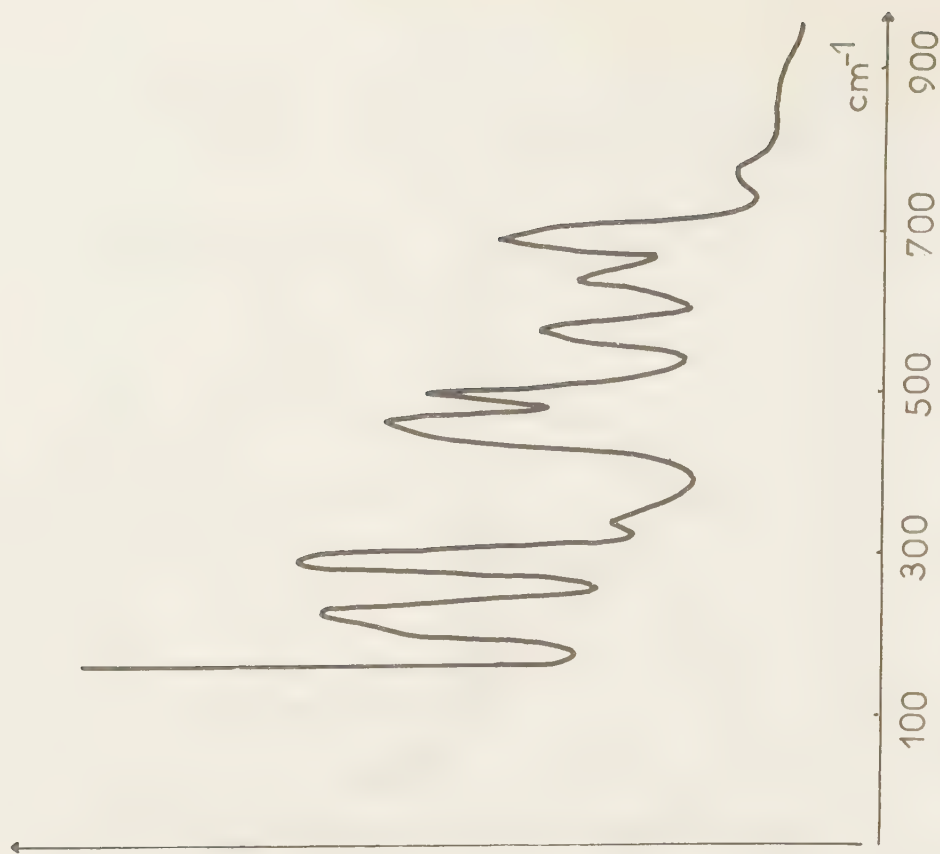


Fig.48 Spectre Raman de $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$

Vu et approuvé

Paris, le 31 mars 1971

Le Président de l'Université de Paris VI

A handwritten signature in dark ink, consisting of several overlapping loops and a long horizontal stroke extending to the left.

